

Komplexierung von Nickelionen an Pektin

Dissertation zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt der Fakultät für Chemie
an der Universität Bielefeld

von

Anke Schauer

Bielefeld 2001

1. Referent: Prof. Dr. Wilhelm Knoche
 2. Referent: Priv. Doz. Dr. Wolfgang Eimer
- Tag der mündlichen Prüfung: 30. November 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1996 bis April 2001 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Knoche an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld angefertigt.

Mein Dank gilt an erster Stelle meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. W. Knoche, der mir das Thema überlassen hat und die Arbeit durch sein stetes Interesse gefördert hat.

Desweiteren möchte ich mich bei Herrn Dr. A. Pohlmeier und Herrn Dr. H.D. Narres – Forschungszentrum Jülich – für ihre Unterstützung und die hilfreichen Anregungen bedanken.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. W. Knoche danke ich für die gemeinsamen Diskussionen und das ausgezeichnete Arbeitsklima.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG.....	1
1.1	Motivation und Hintergrund.....	1
1.2	Vorkommen und Zusammensetzung nickelhaltiger Böden.....	3
1.3	Wasser- und Nährstofftransport höherer Pflanzen.....	3
1.3.1	Aufbau der Xylemwände	4
1.3.2	Zusammensetzung des Xylemsaftes	4
1.3.3	Mobilität der Metallionen	5
1.3.4	Bedeutung von Nickel als Spurenelement in der Pflanze.....	5
1.4	Pektin als Modellsubstanz	6
1.4.1	Physikalische und chemische Eigenschaften von Pektin	6
1.4.2	Mechanismus und Struktur der Gelbildung	7
2	EXPERIMENTELLER TEIL	9
2.1	Chemikalien.....	9
2.2	Untersuchungsmethoden.....	10
2.2.1	Potentiometrie	10
2.2.2	UV/VIS-Spektralphotometrie	10
2.2.3	Kalorimetrie	11
2.2.4	Viskosimetrie	11
2.2.5	Drucksprung-Relaxationsmethode	12
2.3	Datenverarbeitung	12
3	GLEICHGEWICHTSMESSUNGEN	14
3.1	Protonierungsgleichgewicht von Pektin	14
3.1.1	Bestimmung der Zusammensetzung von Pektin	15
3.1.2	Beschreibung der Protonierung durch Bindungsisothermen	18
3.1.3	Einfluß der Inertsalzkonzentration auf die Protonierung.....	27
3.2	Komplexierungsgleichgewicht von Pektin mit Nickelionen.....	30
3.2.1	Bestimmung der freien Nickelionen mit Murexid	30
3.2.2	Stabilität der Nickel-Pektin Komplexe in Abhängigkeit vom pH-Wert	35
3.2.3	Messungen in Abhängigkeit von der Inertsalzkonzentration	44
3.3	Kalorimetrische Bestimmung der Bindungskonstanten und Bestimmung der molaren Standard-Bindungsenthalpie	48

3.3.1	Kalorimetrische Titrationen und Ergebnisse.....	52
4	VISKOSITÄTSMESSUNGEN	59
4.1	Temperaturabhängigkeit der Viskosität	61
4.2	Viskositäten bei variabler Pektinkonzentration	62
4.3	Viskositäten bei variablem pH-Wert.....	65
4.4	Einfluß der verschiedenen Metallionen.....	68
5	KINETISCHE MESSUNGEN	70
5.1	Messergebnisse.....	70
5.1.1	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Nickeleinwaagekonzentration	71
5.1.2	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Pektineinwaagekonzentration	72
5.1.3	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Protonenkonzentration	74
5.1.4	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Inertsalzkonzentration	76
5.2	Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit	78
5.3	Reaktionsmodelle für die Nickelkomplexierung von Pektin bei $\text{pH} \geq 3.5$	81
5.4	Diskussion der Reaktionsmodelle.....	90
6	DISKUSSION.....	93
6.1	Protonierungsgleichgewicht.....	93
6.2	Komplexierungsgleichgewicht.....	96
6.3	Kalorimetrische Messungen	97
6.4	Viskositätsmessungen	99
6.5	Kinetische Messungen.....	101
6.6	Bindung von Nickelionen im Xylem.....	103
7	ZUSAMMENFASSUNG	104
8	LITERATUR	108

ANHANG

1 EINLEITUNG

1.1 Motivation und Hintergrund

Mobilität und Bioverfügbarkeit toxischer Metallionen in pflanzlichen Organismen sind wichtige Fragen der aktuellen Umweltchemie, da durch direkten anthropogenen Eintrag und durch Mobilisierung von natürlich vorliegenden Mineralien (aufgrund des sauren Regens oder natürlicher pH-Wert Absenkung in Böden) toxische Metallionen wie Cadmium-, Nickel- oder auch Kupferionen in hohen Konzentrationen für Pflanzen verfügbar werden und damit in die Nahrungskette gelangen. Es existieren zahlreiche Spezies, die gegen toxische Metallionen resistent sind, obwohl diese in großen Mengen in Böden bioverfügbar vorliegen. Selbst die im Holz eingelagerten Metallionen sind nicht vollständig immobil. Erhebliche Anteile sind beweglich oder mobilisierbar und können in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Xylemsaftes als Transportmedium bzw. der Xylemwände als stationäre Phase remobilisiert und umgelagert werden. Bislang ist der Mechanismus, der diese Resistenz bewirkt, einschließlich Verteilungsgleichgewichte, Adsorption, chemische Bindung und Remobilisierung der Schwermetallionen in Pflanzen nicht zusammenhängend untersucht worden.

Im Rahmen eines interdisziplinären Projektes sollen chemische Bindungsformen, Mobilität und Bioverfügbarkeit von Nickelionen in Pflanzen am Beispiel der Ni^{2+} -Resistenz von *Quercus Ilex*, einer mediterranen immergrünen Eichenart aus Bragança (Portugal), aufgeklärt werden. An der Universität Coimbra (Portugal)^[1] wird dazu die Zusammensetzung des Xylemsaftes von *Quercus Ilex* in monatlichen Abständen sowohl auf Mineralstoffgehalt (Atomabsorptionsspektroskopie) als auch auf organische Moleküle (HPLC) analysiert. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen konzentrieren sich auf die Wechselwirkungen zwischen Schwermetallionen und Xylembestandteilen. Die Xylemwände als stationäre Phase bestehen aus Cellulose, Lignin und Pektin, wobei in erster Linie die negativ geladenen Carboxylatgruppen Bindungsstellen für im Xylemsaft gelöste Kationen darstellen. Pektin liefert den größten Anteil an potentiellen Bindungsstellen, und wird deshalb als Modellsubstanz ausgewählt.

Um Prognosen über die Bindungsform von Metallionen im Xylem und damit Aussagen über Gefährdungspotentiale vornehmen zu können, muß deren Komplexierungs- und Adsorptionsverhalten eingehend untersucht werden. Weiterhin müssen zur quantitativen Auswertung der Bindungsisothermen die Bindungen konkurrierender Kationen – insbesondere Protonen, Alkali- und Erdalkaliionen – ebenfalls bekannt sein. In dieser Arbeit kann durch detaillierte Messungen dieser Einfluß der ebenfalls im Xylemsaft enthaltenen Nährsalze nachgewiesen werden. Zur vollständigen Beschreibung des Gleichgewichts werden zusätzlich kalorimetrische Messungen durchgeführt, die die Berechnung der Bindungsenthalpien und -entropien ermöglichen. Desweiteren können aufgrund der viskosimetrischen Untersuchungen Aussagen über Polymerstrukturen und Konformationsänderungen getroffen werden. So kann ein komplexiertes Nickelion mit einer zweiten Carboxylgruppe wechselwirken, was zu einer kompakteren Struktur des geladenen Polymers und damit zur Erniedrigung der Viskosität führt.

Nur mit Hilfe der kinetischen Messungen ist es möglich, zwischen einzelnen Bindungsarten – Assoziation aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen, Bindung von einzähnigen Liganden, Bildung von Chelaten bzw. bis-Komplexen – zu differenzieren. Die parallele Studie des Gleichgewichts und der Kinetik erlaubt außerdem, die Gültigkeit des aufgestellten Reaktionsschemas zu überprüfen. Sämtliche Gleichgewichtsmessungen und Messungen zur Aufklärung der Reaktionskinetik werden in Gegenwart von Nickelionen bei verschiedenen pH-Werten, Pektin-, Inertsalzkonzentrationen und in physiologisch relevanten Konzentrationsbereichen durchgeführt.

1.2 Vorkommen und Zusammensetzung nickelhaltiger Böden

In der Nähe von Bragança, im Nordosten Portugals, gibt es ein etwa 80 km² großes Gebiet mit umfangreichem Vorkommen von Serpentinegestein. Da in dieser Region nur wenige speziell angepaßte Pflanzenarten existieren, wurden bereits seit dem 16. Jahrhundert^[2] zahlreiche Untersuchungen mit dem Ziel, eine Erklärung für die Unfruchtbarkeit des Bodens zu finden, durchgeführt.

Der Begriff „Serpentin“ wird für die Gruppe von Serpentinmineralien (einschließlich Antigorit, Chrysotil und der magnesiumreichen Mineralien wie Olivin bzw. Pyroxen) mit der allgemeinen Summenformel $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ verwendet^{[3],[4]}. Die meisten dieser Böden zeichnen sich durch hohe Konzentrationen an siderophilen Elementen wie Eisen, Chrom, Cobalt und Nickel aus, die isomorph anstelle von Eisen bzw. Magnesiumionen im Mineral eingelagert werden. Während Pflanzennährstoffe wie Stickstoff, Phosphor, Kalium und Calcium nur in niedrigen Konzentrationen vorliegen, dominiert ein toxischer Überschuß an Magnesium und führt zu einem sehr niedrigem Ca/Mg-Verhältnis. Der pH-Wert variiert im Bereich von 5.4 bis 7.2^[6].

Die Verfügbarkeit der Schwermetalle wird neben der Löslichkeit durch zahlreiche Bodenfaktoren wie zum Beispiel pH-Wert, Bodentyp, Gehalt an organischen Bestandteilen, Partikeldurchmesser, Wassergehalt und Temperatur beeinflusst. Durch Verwitterungsprozesse können Protonen leicht in das Kristallgitter eindringen, Nickel(II)ionen verdrängen und damit freisetzen. Letztlich ist aber nur 1 % des Gesamtnickelgehaltes von etwa 2 mg/g Trockenboden für die Pflanze verfügbar. Normalerweise beträgt der Nickelgehalt für *Quercus Ilex* 2 µg/g Trockensubstanz, auf Serpentinegestein 18 µg/g Trockensubstanz^[1].

1.3 Wasser- und Nährstofftransport höherer Pflanzen

Der Transpirationsstrom, welcher den „Langstreckentransport“ des Wassers und der mitgeführten Ionen in der Pflanze darstellt, wird vor allem von der Differenz der Wasseraktivitäten zwischen Blatt und Wurzel bestimmt. Die in den Leitbahnen des

Xylems stattfindende Bewegung umfaßt den eigentlichen Massentransport und die Wechselwirkung der im Xylemsaft gelösten Ionen mit Bestandteilen der Zellwand.

1.3.1 Aufbau der Xylemwände

Im Xylem stellen negativ geladene Gruppen der Makromoleküle, die die Innenwände der Leitelemente (Tracheen oder Tracheiden) aufbauen, fixierte Bindungsstellen für Kationen dar. In erster Linie sind es Carboxylatgruppen von Hemizellulosen (Polyosen, z.B. Hexuronsäuren), wobei Pektin als Hexuronsäure den größten Anteil an Bindungsstellen liefert. Darüberhinaus können potentiell alle negativ geladenen polaren Gruppen in den Makromolekülen von Lignin, Cellulose und Hemizellulose als Bindungsstellen fungieren^[7]. Ihre prozentualen Anteile und chemische Zusammensetzung der Untereinheiten insbesondere der Hemicellulosen hängen von der Baumart und der Position im Stamm ab. Eine Besonderheit dieser inneren Oberfläche besteht darin, dass zweiwertige Kationen aus dem Xylemsaft reversibel gebunden bzw. ausgetauscht werden. Durch die ständige Adsorption und Resorption, kommt es zu einer Wanderung von Kationen entlang der Oberfläche. Aus diesem Grunde wird der Holzkörper eines Baumes auch oftmals mit einer Ionenaustauschersäule für Kationen verglichen^[8].

1.3.2 Zusammensetzung des Xylemsaftes

Die chemische Zusammensetzung des Xylemsaftes ist für jede Pflanze verschieden. Sie hängt von vielen Parametern, wie z.B. Bodenzusammensetzung und -beschaffenheit, Art und Menge der Mineralstoffe, saisonale Schwankungen, etc. ab^[9]. Trotz dieser großen Variationsbreite werden die Bestandteile des Xylemsaftes in der Literatur^[10] nach Konzentrationen unterteilt: während Ammonium, Nitrat, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, Chlorid, Phosphat, Aminosäuren und organische Säuren in millimolaren Mengen vorkommen, können Spurenelemente, wie z.B. Eisen, Zink, Kupfer, Mangan, Molybdän nur in mikromolaren Konzentrationen nachgewiesen werden. Insgesamt beträgt der Massenanteil der Mineralstoffe etwa 0.1 – 0.4 %, und der pH-Wert des Xylemsaftes schwankt zwischen pH = 5 und 6. Die

zu transportierenden Mineralstoffe liegen nur zu einem sehr geringen Teil dissoziiert als freie Ionen vor. Der überwiegende Teil ist an organische Moleküle komplex gebunden. Als Komplexbildner kommen niedermolekulare Verbindungen in Frage, wie z.B. Zitronensäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure oder diverse Aminosäuren^[11].

1.3.3 Mobilität der Metallionen

Die Mobilität und Mobilisierbarkeit der Elemente in der Pflanze ist sehr unterschiedlich. Aufgrund fundierter Untersuchungen gibt es laut Cutter & Guyette^[12] verschiedene Faktoren, die die Mobilität von Ionen im System Xylem – Xylemsaft beeinflussen. Neben der Stabilität der Ionen und deren Gleichgewichtskonzentrationen in beiden Phasen, spielt dabei der Ionenradius, pH-Wert des Xylemsaftes und die Stärke der Bindung an den Innenwänden der Xylemleitbahnen eine entscheidende Rolle. Dabei konkurrieren einerseits fixierte Ladungen mit den kleinen organischen Molekülen der mobilen Phase um die Metallkationen. Gleichzeitig muß andererseits die Konkurrenz mit anderen im Xylemsaft enthaltenen Kationen um fixierte Bindungsstellen im Xylem sowie um mobile Liganden im Xylemsaft betrachtet werden. Folglich werden für die Mobilität der Kationen drei Gleichgewichte berücksichtigt: (a) an fixierte Ladungen gebundene Kationen, (b) an mobile Liganden gebundene Kationen und (c) freie Kationen. Die Lage der Gleichgewichte wird durch jahreszeitliche Schwankungen der pH-Werte oder der Konzentrationen von Mineralstoffen sowie der organischen Säuren im Xylemsaft beeinflusst, so dass unter geänderten Bedingungen im Xylemsaft Elemente remobilisiert werden können^[13].

1.3.4 Bedeutung von Nickel als Spurenelement in der Pflanze

Der Nickelgehalt in Pflanzen beträgt normalerweise 0.1 – 1.0 mg/kg Trockengewicht, der toxische Grenzwert liegt bei 10 - 50 mg/kg Trockengewicht^[14]. Als zweiwertiges Kation konkurriert es mit anderen Kationen, wie zum Beispiel Calcium, Magnesium, Eisen oder Zink, um die Aufnahme in Pflanzen. Aus diesem Grunde können zu hohe Nickelgehalte in Böden und Pflanzen zu Zink- oder Eisenmangelerscheinungen führen^[15]. Eine Ausnahme bilden Pflanzen, die auf Serpentinböden wachsen. Dort ist

der Nickelgehalt in der Pflanze 100 bis 1000fach höher^[16]. Nur speziell angepasste Spezies (sogenannte Hyperakkumulatoren) tolerieren derart hohe Nickelkonzentrationen, indem ein Großteil des Nickels von organischen Säuren des Xylemsaftes komplex gebunden wird.

Inwieweit Nickel zu den essentiellen Spurenelementen zählt, ist immer noch umstritten. So konnte in früheren Untersuchungen^[17] gezeigt werden, dass geringe Nickelgehalte den Wachstumsprozeß von Pflanzen positiv beeinflussen, obwohl der genaue Mechanismus immer noch ungeklärt ist. Biochemische Studien von Klucas^[18] kommen zu dem Ergebnis, dass Nickel als Metallkomponente im Enzym Urease essentiell für die Struktur und Aktivität des Enzyms ist. Andererseits konnte gezeigt werden, dass bei Pflanzen, die Ammonium als Stickstoffquelle nutzen, Nickel keinen Einfluß auf das Zellwachstum hat^[19]. Allerdings beziehen sich die Betrachtungen immer nur auf spezielle Pflanzenfamilien.

1.4 Pektin als Modellsubstanz

Pektin ist ein Hauptbestandteil der Zellwände von höheren Pflanzen. Als Gerüst- und Kittsubstanz gewährleistet es den Zusammenhalt und die Festigkeit der Zellen. So ist die Stärke der Pflanzenzellwand abhängig von der Orientierung, den mechanischen Eigenschaften und Quervernetzungen zwischen Pektin und Zellulosefasern^[20].

1.4.1 Physikalische und chemische Eigenschaften von Pektin

Das in dieser Arbeit untersuchte Polymer ist ein Polysaccharid, welches aus D-Galakturonsäureeinheiten aufgebaut ist, wobei die Monomereinheiten diaxial über α -1,4-Glycosidbindungen miteinander verknüpft sind (Abbildung (1.1))^[21]. Bei der in der Arbeit verwendeten Probe sind die Carboxylgruppen zu etwa 30 % mit Methanol verestert. Die restlichen Carboxylatgruppen liegen vorwiegend als Kaliumsalz vor. Nur zu einem geringen Anteil sind sie protoniert. Wird die Probe in Wasser gelöst, stoßen sich die Carboxylatgruppen gegenseitig ab und es ergibt sich ein nahezu gestrecktes Fadenmolekül. In dieser Konformation können intramolekulare Wechselwirkun-

gen vernachlässigt werden.

Die Löslichkeit von Pektin in Wasser nimmt mit zunehmendem Veresterungsgrad zu, da auf diese Weise das Ausmaß an intermolekularen Wechselwirkungen vermindert wird. Alkalisalze von Pektin sind im neutralen und alkalischen Bereich gut löslich. In stark sauren Lösungen erfolgt die Spaltung von Esterbindungen bevorzugt bei niedrigen Temperaturen, während bei höheren Temperaturen die Hydrolyse von Glycosidbindungen und damit die Depolymerisation dominiert. In stark alkalischen Lösungen und bei niedrigen Temperaturen findet bevorzugt die Verseifung der Methylestergruppen statt. Bei höheren Temperaturen werden in stark basischer Lösung die Glycosidbindungen durch Eliminierung gespalten^[22]. Die Stabilität von Pektin ist bei pH = 3 bis 4 am größten.

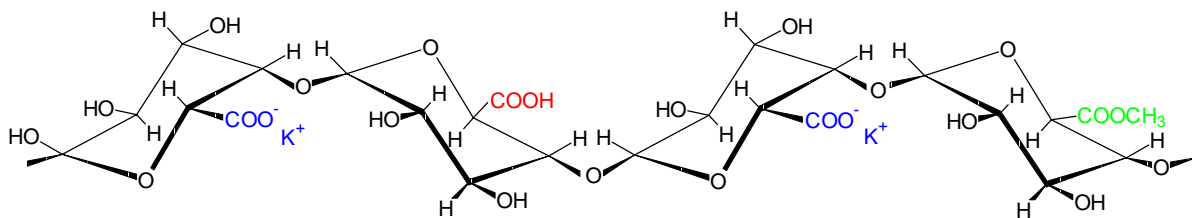


Abb. 1.1: Schematischer Ausschnitt eines Pektinmoleküls mit den verschiedenen Carboxylgruppen als Bindungsstellen.

1.4.2 Mechanismus und Struktur der Gelbildung

Niedrigveresterte Pektine benötigen zur Gelbildung sehr niedrige pH-Werte und/oder bivalente Kationen. Im neutralen Bereich ist die Gelbildung in Gegenwart von Calciumionen als erstes untersucht und aufgeklärt worden^[23]. Die starke Bindung von Calcium an Pektin wird durch einen kooperativen Mechanismus erklärt^[24]. Das heißt, dass die Bindung eines jeden Ions die des nächsten erleichtert und, dass die Bindungsorte eine regelmäßige Anordnung aufweisen (Abbildung (1.2)).

Die Anordnung der Koordinationszentren wird durch die Zusammenlagerung von zwei Pektinketten bestimmt. Aufgrund der geknickten Form der Ketten verbleiben Hohlräume zwischen ihnen, die genau die richtige Größe haben, um ein Calcium- bzw. Nickelion aufzunehmen. Ferner sind diese Hohlräume mit günstigen Liganden, d.h. mit Carboxylatgruppen und anderen Gruppen mit elektronegativen Sauerstoffatomen besetzt^[25]. Aus naheliegenden Gründen ist dieses Modell als „Eierkartonmodell“ bekannt und wird ebenfalls für die Nickelkomplexierung ange-

nommen. Neben dem Veresterungsgrad, pH-Wert und Pektin- bzw. Nickelkonzentrationen spielt die Ionenstärke und Temperatur der Lösung bei der Gelierung eine entscheidende Rolle^[26].

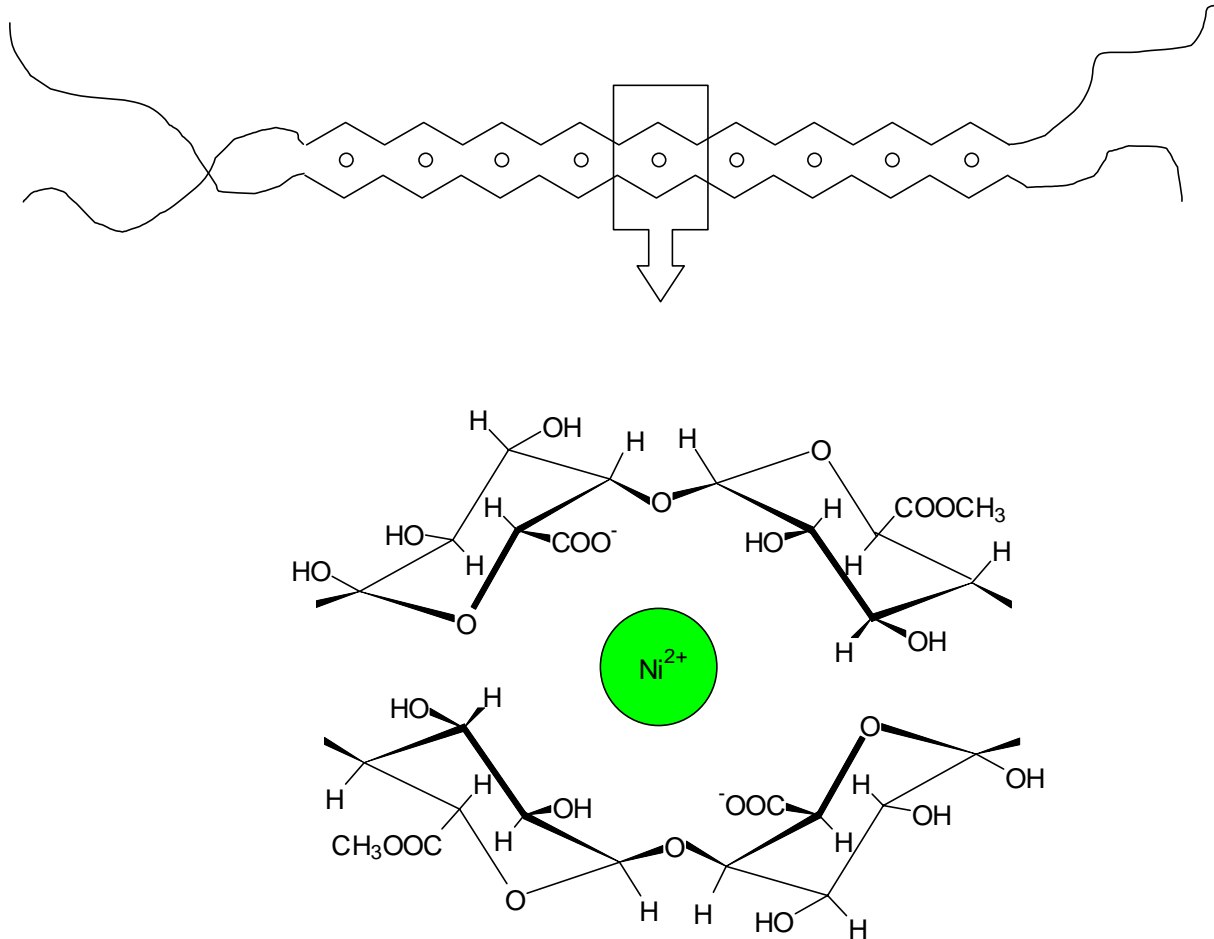


Abb. 1.2: Assoziation von Pektinsequenzen durch Chelatisierung von Nickelionen nach dem „Eierkarton“-Modell.

2 EXPERIMENTELLER TEIL

2.1 Chemikalien

Das in dieser Arbeit verwendete Polymer Polygalakturonsäure (Pektin) wird von der Firma Sigma-Aldrich (Charge: Lot 22H0548) bezogen. Es wird laut Herstellerangaben^[27] aus Zitronenschale isoliert und ist zu etwa 30 % mit Methylgruppen verestert. Die restlichen Carboxylgruppen liegen größtenteils als Kaliumsalz vor, nur ein sehr geringer Teil ist protoniert. Das mittlere Molekulargewicht M_w beträgt etwa 17000 g/mol. Als Metallsalz dienen Nickel(II)nitrat-Hexahydrat und Magnesiumchlorid-Hexahydrat, p.A. von der Firma Merck. Das als Inertsalz verwendete Kaliumchlorid, p.A. stammt von der Firma Baker. Die für die Eichung der pH-Elektroden benötigten Puffersubstanzen Natriumformiat, p.A., Maleinsäure, p.A., Imidazol, p.A. und Tris(hydroxymethyl)aminomethan (Tris), p.A. sind von der Firma Merck, L-Lysin-dihydrochlorid, 99% von der Firma Aldrich. Als Metallindikator wird Murexid, 99 % von Fluka und als pH-Indikator Bromphenolblau, p.A. von der Firma Merck eingesetzt. Die Salzsäure- und Natronlauge-Stammlösungen werden mit Titrisol-Ampullen der Firma Merck und tridestilliertem, kohlendioxidfreiem Wasser angesetzt.

Alle Chemikalien werden ohne weitere Trocknung oder Reinigung eingesetzt. Die Lösungen werden täglich frisch mit tridestilliertem, kohlendioxidfreiem Wasser angesetzt. Im Wasser gelöstes Kohlendioxid wird bei größeren Lösungsmengen unter Rühren (mindestens 2 h lang) im Wasserstrahlvakuum entfernt. Bei kleineren Volumina wird die Lösung in einer gasdichten Spritze im Vakuum geschüttelt, bis keine Gasfreisetzung mehr beobachtet werden kann.

2.2 Untersuchungsmethoden

2.2.1 Potentiometrie

Sämtliche pH-Werte werden mit einer Toledo InLab 412 pH-Einstabmesskette (Glaselektrode) in Verbindung mit einem Metrohm 605 pH-Meter der Firma Mettler bestimmt. Die Eichung des pH-Meters erfolgt bei 25 °C mit Standardpuffern im pH-Bereich zwischen pH = 4 und pH = 9 nach R.G. Bates^[28]. Die potentiometrischen Titrationsen werden mit Hilfe des Titrierautomaten TitroLine alpha in Kombination mit 10 ml-Dosieraufsatz und Magnetrührer TM125 der Firma Schott durchgeführt. Die Elektrode des Automaten wird bei pH = 2.00 (Puffergemisch: 0.01 M Salzsäure mit 0.1 M Natriumchlorid) und pH = 8.11 (Puffergemisch: 2 mM Tris(hydroxymethyl)-aminomethan, 1 mM Salzsäure und 0.1 M Natriumchlorid) geeicht. Zur Datenübernahme ist das Titriergerät an einen Standard-PC angeschlossen. Vorgegeben werden Zugabevolumen bei jedem Titrierschritt, Rühr- und Wartezeit zwischen den einzelnen Schritten (7 s bzw. 20 s). Die Messgenauigkeit der pH-Werte beträgt ± 0.02 pH-Einheiten. Sämtliche Titrationsen erfolgen unter Argon-Schutzgasatmosphäre bei 25 °C.

2.2.2 UV/VIS-Spektralphotometrie

Absorptionen werden mit zwei verschiedenen Spektralphotometern gemessen, einem Zweistrahl-Spektralphotometer der Firma Shimadzu (Typ UV-2401PC)^[29] und einem Einstrahl-Diodenfeld-Spektralphotometer der Firma Hewlett Packard (Typ HP-8453)^[30]. Für die Proben werden verschließbare Suprasilküvetten der Firma Hellma mit einer optischen Länge von 10 mm verwendet. Die Referenzküvette ist bei allen Messungen mit dem reinen Lösungsmittel (Wasser) gefüllt. Die Messtemperatur von 25 °C wird direkt in der Lösung kontrolliert und lässt sich auf ± 0.2 °C genau bestimmen.

2.2.3 Kalorimetrie

Das isothermale Microcal Titrationskalorimeter^[31] enthält zwei münzenförmige Zellen (Volumen ~ 1.4 ml), die in einer zylindrischen, sehr gut wärmeisolierten Einheit befestigt sind. Zum Befüllen und Reinigen sind lange, enge Röhren an der Referenz- bzw. Messzelle angebracht. Die kombinierte Dosier- und Rührvorrichtung besteht aus einer langen 250 μ l Spritze, an dessen unteren Ende ein Rührblatt angebracht ist. Das obere Ende ist mit einem Hoch-Präzisionsmotor (400 rpm) verbunden, um sicher zu stellen, dass konstante Reibungswärmen aufgrund des Rührens entstehen^[32]. Die sorgfältig entgasten Lösungen werden blasenfrei in die Zellen bzw. in die Spritze gefüllt. Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts erfolgen alle Messungen bei 25 ± 0.01 °C, wobei die einzelnen Zugabemengen frei wählbar sind und im Abstand von 4 Minuten erfolgen. Sowohl die Zellen als auch der äußere Zellmantel sind mit voneinander unabhängigen Heizdrähten durchzogen. Die zylindrische Einheit wirkt als Thermostat, der durch einen geregelten Heizstrom auf konstanter Temperatur T_{th} gehalten wird. Durch die Referenzzelle fließt ein konstanter Heizstrom, so dass die Temperatur dieser Zelle höher als die des Thermostaten ist, $T_{ref} - T_{th} = \Delta T_{ref}$. Durch die Messzelle wird der Strom I_m geleitet, der so geregelt wird, dass vor jeder Zugabe die Temperatur in der Messzelle gleich der Temperatur in der Referenzzelle ist, $T_m = T_{ref}$. Damit ist auch $\Delta T_m = T_m - T_{th} = \Delta T_{ref}$. Folglich ergibt sich in Abwesenheit einer chemischen Reaktion ein konstanter Messzellstrom I_m , mit dem eine Baseline bestimmt wird. Bei exothermen Reaktionen ist nach einer Zugabe weniger Messzellstrom erforderlich, um die Temperaturdifferenz ΔT_m auszugleichen, während bei endothermen Reaktionen ein größerer Strom benötigt wird. Dieser Messzellstrom wird kontinuierlich in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet, und über ein Zeitintervall integriert. Die Multiplikation dieses Stromintegrals mit der angelegten Spannung liefert die gesamte Reaktionswärme, die durch die jeweilige Zugabe eines Reaktanten freigesetzt bzw. verbraucht wird.

2.2.4 Viskosimetrie

Sämtliche Viskositäten werden mit einem temperierbaren Ostwaldschen Viskosimeter bei 25 ± 0.02 °C bestimmt. Nach Befüllen des 25 ml Kapillarviskosimeters

werden die Lösungen jeweils 15 min lang temperiert. Danach wird die Durchlaufzeit zwischen dem Passieren zweier Eichmarken durch den Flüssigkeitsmeniskus mit Hilfe einer Stoppuhr gemessen. Die Einzelmessungen werden bis zu acht mal wiederholt, um auf diese Weise eine Genauigkeit von 1 % erzielen zu können.

2.2.5 Drucksprung-Relaxationsmethode

Für die kinetischen Untersuchungen wird eine Apparatur der Firma Dialog^[33] mit optischer Detektion eingesetzt. Mit einer Handpumpe und Wasser als Übertragungsmedium wird ein Druck von ca. 120 bar auf die Messlösung ausgeübt, der durch Bersten einer Messingfolie innerhalb von ca. 50 μ s wieder auf den Ausgangsdruck abfällt. Die Separation zwischen dem druckübertragenden Wasser und der Messlösung wird mit Hilfe von chemisch inerten Folien erreicht. Das zeitabhängige Absorptionsverhalten der Messlösung wird von einem Photomultiplier detektiert und mit einem Referenzsignal über einen Differenzenverstärker und einen A/D-Wandler übertragen. Die zuvor entgasten Reaktionslösungen werden nach Befüllen der Messzelle mindestens 30 min temperiert. Die angegebenen experimentellen Daten sind die Mittelwerte von jeweils zehn bis fünfzehn Einzelmessungen, wobei die mittlere Abweichung der Einzelmessungen für die Relaxationszeit ca. 5 % und für die Relaxationsamplitude ca. 10 % beträgt.

2.3 Datenverarbeitung

Die graphischen Darstellungen und Datenanalysen erfolgen mit den kommerziellen Standardprogrammen Grafit 3.0^[34] und Origin 5.0^[35]. Die bei allen Messungen anfallenden digitalen Daten werden mit einer in der Arbeitsgruppe entwickelten Software dargestellt, gespeichert und analysiert. Die Berechnung der theoretischen Titrationskurve für den Breitbandpuffer zur Eichung der pH-Werte erfolgt mit einem Programm, das nach Eingabe aller pK-Werte, Konzentrationen und Volumina den Titrationsverlauf generiert. Zur Interpolation der Eichdaten auf die Messdaten wird über die beiden jeweils dem aktuellen Messpunkt benachbarten Eichpunkte gemittelt.

Für die Auswertung der kinetischen Messungen wird das Programm „FIT“ verwendet, das eine „least-square“-Anpassung, basierend auf einem Marquardt-Algorithmus, durchführt. Dabei werden die Parameter für die Anpassung mit der geringsten Abweichung von den experimentellen Werten berechnet^[36]. Die experimentell beobachteten Absorptions-Zeit-Kurven können im Rahmen der Messgenauigkeit mit exponentiell abklingenden Funktionen, zum Teil mit einer Drift überlagert, beschrieben werden. Bei einem Relaxationseffekt und einer Drift hat die angepaßte Funktion demnach die in Gleichung (2.1) dargestellte Form.

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + D \cdot t + A_e \quad (2.1)$$

A_0 ist die Amplitude der Reaktion, τ die Relaxationszeit, D die Driftgeschwindigkeit und A_e eine Konstante.

3 GLEICHGEWICHTSMESSUNGEN

3.1 Protonierungsgleichgewicht von Pektin

In der vorliegenden Probe ist die Konzentration an Kaliumcarboxylat- und Carbonsäuregruppen unbekannt. Sie muß bestimmt werden, um Aussagen über das Komplexierungsverhalten von Pektin in Abhängigkeit von der Metallionenkonzentration und des pH-Wertes treffen zu können.

Dazu wird eine wäßrige Lösung des Polymers hergestellt, mit Salzsäure bzw. Natronlauge titriert und der pH-Wert potentiometrisch gemessen. Um die Ergebnisse zu überprüfen, werden alternativ Titrationsen durchgeführt, bei denen die Pektinlösung zuvor angesäuert wird, so dass die als Bindungsstellen in Frage kommenden und damit nicht veresterten Carboxylgruppen vollständig in protonierter Form vorliegen. In diesem Fall wird der pH-Wert in Abhängigkeit von der Zugabe an Natronlauge verfolgt. Zusätzlich werden Titrationsen in Gegenwart unterschiedlicher Inertsalzkonzentrationen durchgeführt, wobei als Inertsalz jeweils Kaliumchlorid eingesetzt wird.

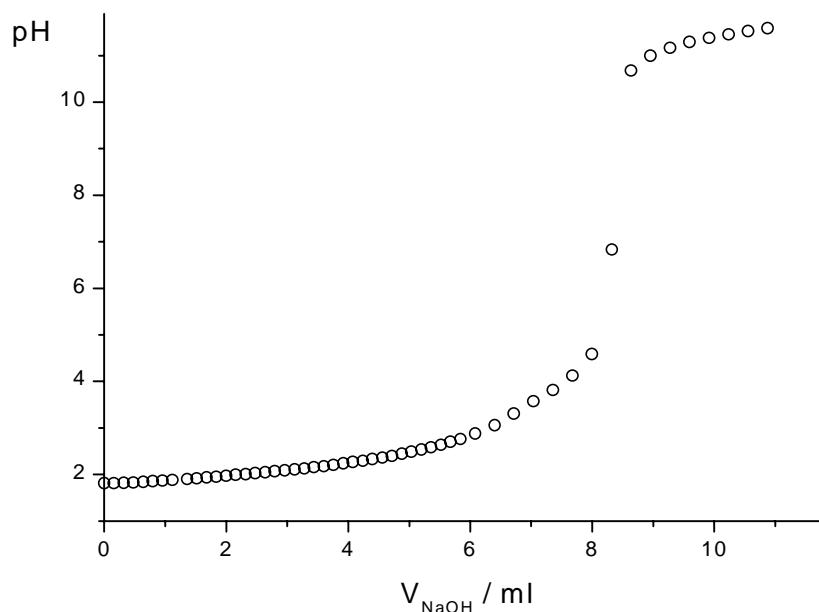


Abb. 3.1: Titration von 40 ml einer Lösung, die 80 mg Pektin und 0.8 mmol Salzsäure enthält, mit 0.1 M Natronlauge.

Als Beispiel ist in Abbildung (3.1) das Ergebnis einer potentiometrischen Titration von 40 ml einer Pektinlösung der Einwaagekonzentration $c = 2 \text{ g/l}$ mit 0.1 M Natronlauge dargestellt. Die einzelnen Messdaten sind im Anhang A1 tabelliert. Die Titrationskurven der Pektinlösungen zeigen einen weiten Pufferbereich zwischen $\text{pH} = 2$ und 4 . Im Gegensatz zu Mono- oder Dicarbonsäuren sind jedoch über den gesamten Titrationsverlauf keine Stufen zu erkennen, die auf diskrete Protonierungskonstanten hinweisen würden. Das heißt, Pektin verhält sich wie ein typischer Polyelektrolyt, für den nur mittlere Protonierungskonstanten berechnet werden können.

3.1.1 Bestimmung der Zusammensetzung von Pektin

Zur Vereinfachung wird die Protonierung jeder einzelnen Monomereinheit betrachtet und dabei folgendes Reaktionsschema zugrunde gelegt:



Reaktionsschema I: Protonierungsgleichgewicht der einzelnen Monomereinheit.

Die Gesamtkonzentration an Carboxylgruppen wird mit L_0 bezeichnet. Diese können in der Probe als Kaliumsalz bzw. als Säuregruppe vorliegen, wobei deren Einwaagekonzentrationen als $[\text{L}^-]_0$ bzw. $[\text{LH}]_0$ bezeichnet werden.

$$L_0 = [\text{LH}]_0 + [\text{L}^-]_0 \quad (3.1)$$

Die in Gleichung (3.1) vorkommenden Größen ändern sich während der Titration, da sich das Volumen der Lösung durch die Zugabe der Base vergrößert. Daher wird im folgenden mit Stoffmengen anstelle von Konzentrationen gerechnet.

Die Mengenbilanzen für Carboxylgruppen, Chlorid-, Natrium- und Kaliumionen sind durch die Gleichungen (3.2) bis (3.5) gegeben, wobei $n(\text{HCl})_0$ die Einwaagestoffmenge der zugegebenen Salzsäure und $n(\text{NaOH})_0$ die der zugegebenen Natronlauge ist. Beide ergeben sich für jeden Titrationschritt aus der insgesamt zugefügten Stoffmenge an Säure bzw. Base. Zusätzlich muß in Gegenwart von Inertsalz die Einwaagestoffmenge von Kaliumchlorid bei der Massenbilanz für Chlorid und Kalium berücksichtigt werden.

$$n(\text{L})_0 = n(\text{LH}) + n(\text{L}^-) \quad (3.2)$$

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{HCl})_0 + \{n(\text{KCl})_0\} \quad (3.3)$$

$$n(\text{Na}^+) = n(\text{NaOH})_0 \quad (3.4)$$

$$n(\text{K}^+) = n(\text{L}^-)_0 + \{n(\text{KCl})_0\} \quad (3.5)$$

Aus der Elektroneutralität folgt Gleichung (3.6):

$$n(\text{H}^+) + n(\text{Na}^+) + n(\text{K}^+) = n(\text{OH}^-) + n(\text{Cl}^-) + n(\text{L}^-) \quad (3.6)$$

Einsetzen der Gleichungen (3.3) bis (3.5) in Gleichung (3.6) ergibt:

$$n(\text{L}^-) - n(\text{L}^-)_0 = n(\text{LH})_0 - n(\text{LH}) = n(\text{NaOH})_0 - n(\text{HCl})_0 + n(\text{H}^+) - n(\text{OH}^-) \quad (3.7)$$

Aus den pH-Werten der Lösung, dem Ionenprodukt des Wassers K_w und dem jeweiligen Volumen V wird die Stoffmenge der Protonen $n(\text{H}^+)$ und die der Hydroxidionen $n(\text{OH}^-)$ nach Gleichung (3.8) und Gleichung (3.9) berechnet.

$$n(\text{H}^+) = V \cdot \frac{10^{-\text{pH}}}{f_1} \quad (3.8)$$

$$n(\text{OH}^-) = V \cdot \frac{K_w}{[\text{H}^+] \cdot f_1^2} \quad (3.9)$$

Dabei werden die Aktivitätskoeffizienten f_z nach Davies^[37] berücksichtigt, wobei I die Ionenstärke der Lösung ist:

$$-\log f_z = 0.5 \cdot z^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 \cdot I \right) \quad (3.10)$$

Ausgehend von Gleichung (3.7) können zwei Grenzfälle diskutiert werden:

a) in stark saurer Lösung sind die Carboxylgruppen nahezu vollständig protoniert, das heißt:

$$n(\text{H}^+) \gg n(\text{OH}^-)$$

$$\text{und } n(\text{L}^-) \ll n(\text{LH})$$

Damit vereinfacht sich Gleichung (3.7) zu Gleichung (3.7a), und die Stoffmenge der als Kaliumsalz vorliegenden Carboxylgruppen $n(\text{L}^-)_0$ kann bestimmt werden:

$$n(\text{L}^-)_0 = n(\text{HCl})_0 - n(\text{NaOH})_0 - n(\text{H}^+) \quad (3.7a)$$

b) in stark basischer Lösung sind die Carboxylgruppen nahezu vollständig deprotoniert, das heißt:

$$n(\text{OH}^-) \gg n(\text{H}^+)$$

$$\text{und } n(\text{LH}) \ll n(\text{L}^-)$$

Damit vereinfacht sich Gleichung (3.7) zu Gleichung (3.7b) und die Stoffmenge der protonierten Carboxylgruppen $n(\text{LH})_0$ kann bestimmt werden:

$$n(\text{LH})_0 = n(\text{NaOH})_0 - n(\text{HCl})_0 - n(\text{OH}^-) \quad (3.7b)$$

Um die Einwaagekonzentrationen an protonierten und deprotonierten Carboxylgruppen zu bestimmen, wird nach Gleichung (3.7) die Stoffmengendifferenz $n(\text{LH})_0 - n(\text{LH})$ berechnet und gegen den pH-Wert aufgetragen (Abbildung (3.2)).

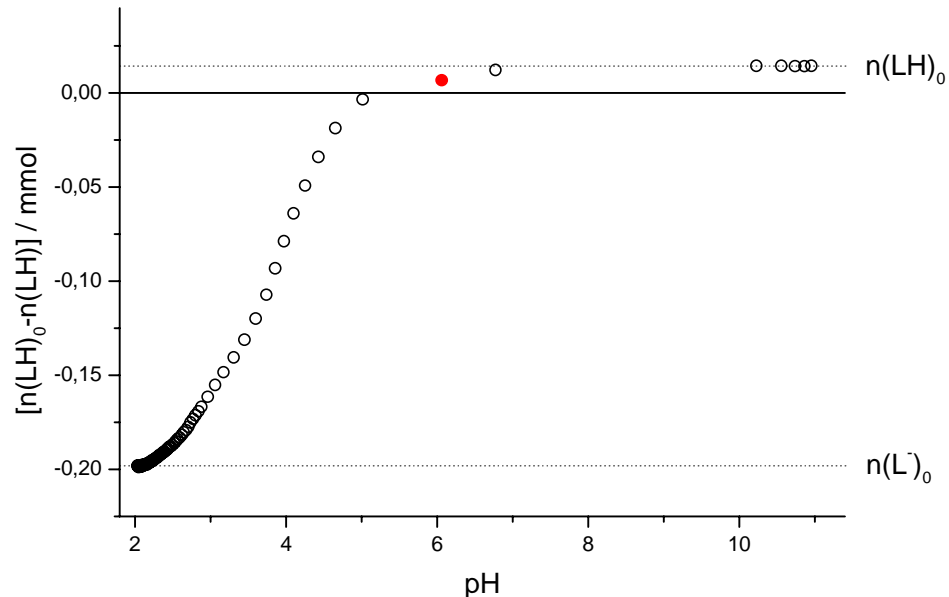


Abb. 3.2: Auftragung der aus den Messwerten berechneten Differenz $n(\text{LH})_0 - n(\text{LH})$ gegen die gemessenen pH-Werte aus Abb. 3.1 zur Bestimmung der Zusammensetzung von 40 ml Pektinlösung der Einwaagekonzentration $c = 2 \text{ g/l}$. Der rot gekennzeichnete Messpunkt gibt den pH-Wert und die Zusammensetzung der Pektinlösung an, wenn 2 g Pektin in einem Liter Wasser gelöst werden.

Abbildung (3.2) zeigt, dass in einer Pektinlösung der Einwaagekonzentration 2 g/l der größte Teil der nicht veresterten Carboxylgruppen als Kaliumsalz vorliegen (etwa 95 %) und die Lösung selbst schwach sauer ist ($\text{pH} = 5.80$). Aus den beiden Plateaus in Abbildung (3.2) können die Einwaagestoffmengen an protonierten $n(\text{LH})_0$ und deprotonierten Carboxylgruppen $n(\text{L}^-)_0$ abgelesen werden. Für 1.0 g der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Pektin-Probe erhält man als Ergebnis folgende Zusammensetzung:

$$n(\text{L}^-)_0 = 1.94 \text{ mmol}$$

$$n(\text{LH})_0 = 0.14 \text{ mmol}$$

$$n(\text{L})_0 = 2.08 \text{ mmol}$$

3.1.2 Beschreibung der Protonierung durch Bindungsisothermen

Die Protonierung von Polyelektrolyten kann aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung der Carboxylgruppen, insbesondere benachbarter Gruppen, nicht durch eine diskrete Gleichgewichtskonstante beschrieben werden. Sämtliche Einflüsse, die durch die Struktur des Polymers hervorgerufen werden, müssen berücksichtigt werden. Zu diesen sogenannten „sekundären“ Effekten^[38] zählen Konformationsänderungen, die sehr stark vom pH-Wert der Reaktionslösung, der Inertsalzkonzentration und Art und Konzentration von komplexierenden Ionen abhängen. Das gleiche gilt für die als Bindungsstellen in Frage kommenden Carboxylatgruppen, die aufgrund der negativen Ladungen an der Oberfläche des Polymers ein elektrostatisches Feld erzeugen. Dieser elektrostatische Effekt variiert ebenfalls sehr stark mit dem Protonierungsgrad, das heißt mit dem Besetzungsgrad der Bindungsstellen. Folglich führt eine zufriedenstellende quantitative Beschreibung dieser Gleichgewichte zu einer Verteilung von Gleichgewichtskonstanten. Nach Tipping^[39] können jedoch auch mehrere Gleichgewichtskonstanten mit verschiedenen Wichtungen zur Beschreibung der Titrationskurven herangezogen werden. Alternativ besteht die Möglichkeit, die experimentellen Daten quantitativ mittels in der Literatur bekannter Adsorptionsmodelle zu beschreiben. Ziel dieses Kapitels ist es, verschiedene Modelle miteinander zu vergleichen, und daraus das geeignetste zur Beschreibung der Protonierung von Pektin auszuwählen.

Wird für die Protonierung Reaktionsschema I und damit eine diskrete Bindungsstelle angenommen (siehe Kapitel (3.1.1)), ergibt sich für die Protonierungskonstante K_H Gleichung (3.11).

$$K_H = \frac{[LH]}{[L^-] \cdot [H^+]} \quad (3.11)$$

Nach Einsetzen der Stoffbilanz über die gesamte Anzahl an Bindungsstellen L_0 (Gleichung (3.2)) erhält man die Langmuir-Isotherme:

$$\Theta = \frac{[LH]}{L_0} = \frac{K_H \cdot [H^+]}{1 + K_H \cdot [H^+]} \quad (3.12)$$

wobei der Quotient $[LH]/L_0$ den Besetzungsgrad Θ definiert.

Bei zwei oder mehreren verschiedenen diskreten Bindungsstellen i , ergibt sich nach Gleichung (3.12) eine bi- oder höher modale Verteilung:

$$[LH] = \sum_i c_i \frac{K_H^i \cdot [H^+]}{1 + K_H^i \cdot [H^+]} \quad (3.13)$$

mit: $L_0 = \sum_i c_i$ (3.14)

wobei c_i die Konzentration der Bindungsstelle i und K_H^i die dazugehörige Protonierungskonstante ist.

Bei unendlich vielen verschiedenen diskreten Bindungsstellen, also einer kontinuierlichen Verteilung von Gleichgewichtskonstanten, führt dieser Ansatz zur integralen Sorptionsgleichung (3.14):

$$[LH] = \int_{K_H=0}^{K_H=\infty} f(K_H) \frac{K_H \cdot [H^+]}{1 + K_H \cdot [H^+]} dK_H \quad (3.15)$$

Gleichung (3.15) kann benutzt werden, um aus einem gegebenen Satz Messdaten $[LH] = f \cdot [H]$ die Verteilungsfunktionen zu berechnen. Problematisch bei solchen Aufgaben ist das Rauschen der Messdaten, was eine unendliche Zahl möglicher Lösungen bewirkt. In der Praxis haben sich zwei Verfahren durchgesetzt: entweder man findet die Verteilungsfunktion $f(K_H)$ numerisch durch inverse Transformation, oder man nimmt eine definierte, parametrisierte Verteilungsfunktion an, zu der die korrespondierende analytische Bindungsisotherme bekannt ist (zum Beispiel die Sips-Verteilungsfunktion, s. u.). In der vorliegenden Arbeit werden beide Möglichkeiten miteinander verglichen.

Inverse Transformation: Für den ersten Fall hat sich das Programm CONTIN bewährt, das von S. Provencher auf der Grundlage der Tichonow-Regularisierung entwickelt wurde^{[42],[43]}. Dieses Verfahren erweitert die klassische Definition der Varianz um einen zusätzlichen Term, den Regularisator R :

$$V(\alpha) = \left| \mathbf{M}^{-1/2} (y - A \cdot x) \right|^2 + \alpha^2 \cdot |R| \quad (3.16)$$

wobei \mathbf{M} die Kovarianzmatrix der Messdaten y ist, $A \cdot x$ sind die berechneten Daten $[LH]_{\text{ber}} = f([H], f(K_H))$, α ist der Regularisierungsparameter und R ist der Regularisator. Die Benutzung der 2. Ableitung der Verteilungsfunktion bezüglich K als einen weit verbreiteten Regularisator bewirkt einen Anstieg der Varianz bei einer stark gekrümmten Verteilungsfunktion. Bei vielen Moden und mit dem allgemeinen Kriterium, dass V ein Minimum bei optimaler Anpassung zeigen soll, führt dies zu einer möglichst glatten Verteilungsfunktion (mit geringer Krümmung). Weiterhin hat Provencher das Kriterium der positiven Verteilungsfunktion eingeführt. Die Wahl des

Regularisierungsparameters α geschieht unter Zuhilfenahme des Kriteriums, dass der Anstieg der regularisierten Varianz verglichen mit der nicht regularisierten ($\alpha = 0$) nur durch Zufall bestimmt wird. Diese Bedingung wird durch einen statistischen Test, den sogenannten f-Test, überprüft. Man kann auch die Varianz gegen den Regularisierungsparameter α auftragen und den Punkt suchen, an dem die Varianz stark abfällt. CONTIN berechnet einen Parameter „Prob1“, dessen Wert zwischen 0.1 und 0.9 liegen sollte, um diesen Punkt zu bestimmen.

Parametrisierte Verteilungsfunktionen: Die zur Berechnung der protonierten Carboxylgruppenkonzentration ausgewählten, literaturbekannten Verteilungsfunktionen sind sehr unterschiedlich: während die zur Langmuir-Freundlich gehörende Sipsverteilung symmetrisch ist und etwa einer Gaussverteilung entspricht, ist die zur Tóth-Isotherme gehörende Verteilungsfunktion sehr asymmetrisch.

Langmuir-Freundlich-Isotherme (LF):
$$[LH] = L_0 \frac{(K_{m,H} \cdot [H^+])^b}{1 + (K_{m,H} \cdot [H^+])^b} \quad (3.17)$$

mit:
$$f(\log K_H \cdot M) = \frac{\ln(10) \cdot \sin(\pi b)}{\pi \left(2 \cos(\pi b) + (K_{m,H} / K_H)^b + (K_{m,H} / K_H)^{-b} \right)} \quad (3.17a)$$

als Verteilungsfunktion.

Allgemeine Freundlich-Isotherme (GF):
$$[LH] = L_0 \frac{(K_{m,H} \cdot [H^+])^b}{(1 + K_{m,H} \cdot [H^+])^b} \quad (3.18)$$

mit:
$$f(\log K_H \cdot M) = \frac{\sin \left[b \cdot \tan^{-1} \left(\frac{(K_H)^{1/b} \sin(\pi/b)}{(K_{m,H})^{1/b} + (K_H)^{1/b} \cos(\pi/b)} \right) \right]}{(K_{m,H} / \pi \cdot K_H) \cdot \left[(K_{m,H})^{2/b} + 2(K_{m,H} \cdot K_H)^{1/b} \cos(\pi/b) + (K_H)^{2/b} \right]^{b/2}} \quad (3.18a)$$

als Verteilungsfunktion.

Tóth-Isotherme:

$$[LH] = L_0 \frac{K_{m,H} \cdot [H^+]}{\left(1 + (K_{m,H} \cdot [H^+])^b\right)^{1/b}} \quad (3.19)$$

mit: $f(\log K_H \cdot M) = \frac{(K_{m,H})^{1/b} \sin(\pi/b)}{\pi \cdot K_H (K - K^e)^{1/b}}$ für $K > K_{m,H}$ und 0 für $K < K_{m,H}$ (3.19a)

als Verteilungsfunktion.

Die sich daraus ergebenden Bindungsisothermen, Langmuir-Freundlich-, Allgemeine Freundlich-^[40] bzw. Tóth-Isotherme^[41], basieren alle auf dem Adsorptionsmodell nach Langmuir. Sie beruht auf der Annahme, dass die Bindung von Protonen an jeder beliebigen Bindungsstelle entlang der Polymerkette durch einen diskreten Wert der Stabilitätskonstante K_H beschrieben wird. Das heißt, die Bindung eines Protons an eine Carboxylatgruppe erfolgt vollkommen unabhängig von der Besetzung der benachbarten Gruppen. Auch Aktivitätskorrekturen bleiben unberücksichtigt.

Die Langmuir-Freundlich-, Allgemeine Freundlich- und Tóth-Isotherme unterscheiden sich von dieser einfachen Form durch einen zusätzlich eingeführten Heterogenitätsparameter b , der die sekundären Effekte stärker berücksichtigt, und durch die verschiedenen Verteilungsfunktionen, die für die Berechnung der protonierten Carboxylgruppen nach Gleichung (3.15) benötigt werden. Danach erhält man als Maximum der Verteilungsfunktion eine mittlere Stabilitätskonstante $K_{m,H}$ und deren Breite, die durch b bestimmt wird. Die Werte von b liegen zwischen Null und eins, wobei $b = 1$ der Langmuir-Verteilung entspricht. Unter den gleichen Voraussetzungen können die Daten an mehrere Langmuir-Freundlich-, Allgemeine Freundlich- bzw. Tóth-Isothermen in einer gewichteten Reihe angepaßt werden.

In Abbildung (3.3) ist die Konzentration an protonierten Carboxylatgruppen $[LH]$ gegen den pH-Wert für die Titration einer Pektinlösung (Einwaagekonzentration $c = 2$ g/l) aufgetragen. Desweiteren werden die besten Anpassungen von Gleichung (3.17), (3.18) bzw. (3.19) an die experimentellen Daten, die im Anhang A1 tabelliert sind, dargestellt. In Abbildung (3.4) wird die Güte der Anpassung einer Langmuir-Freundlich-Isotherme an die in Abbildung (3.1) dargestellte Titrationskurve mit der einer Langmuir-, einer Allgemeinen Freundlich- bzw. der einer Tóth-Isotherme verglichen.

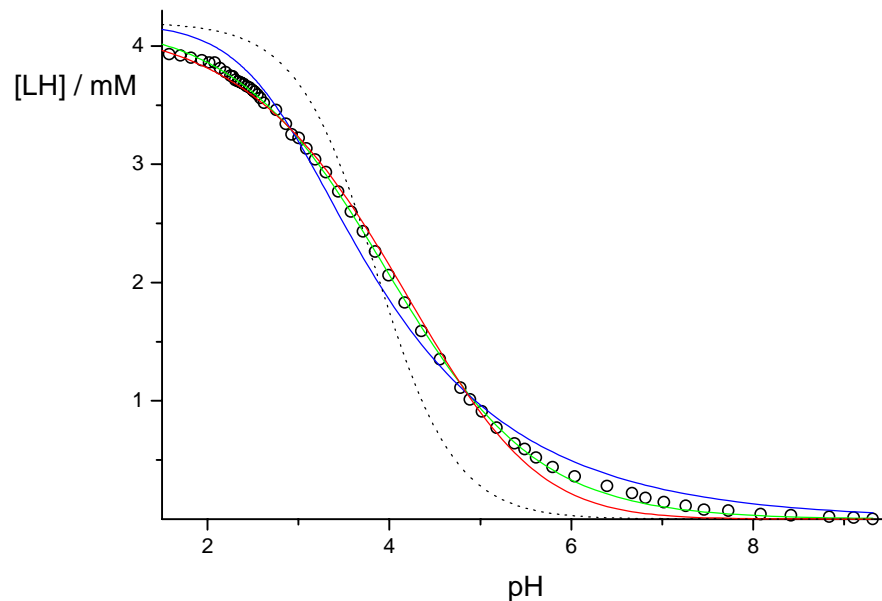


Abb. 3.3: Anpassung der Titrationskurve aus Abbildung (3.1) an verschiedene Bindungsisothermen: Langmuir-Freundlich- (—), Allgemeine Freundlich- (—), Tóth- (—) und Langmuir-Isotherme (···), experimentelle Daten (O).

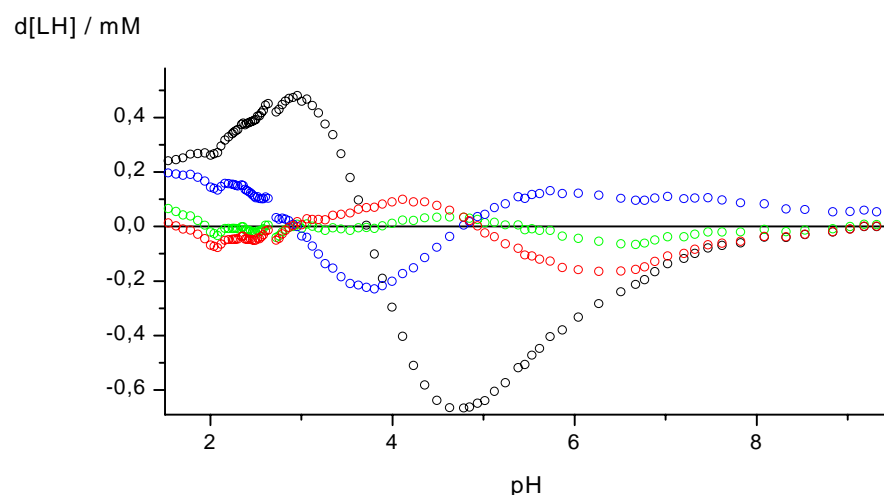


Abb. 3.4: Abweichungen der verschiedenen Modelle von den experimentellen Daten: Langmuir-Freundlich- (○), Allgemeine Freundlich- (○), Tóth- (○) und Langmuir-Isotherme (○).

Anhand beider Graphiken ((3.3) und (3.4)) wird deutlich, dass erwartungsgemäß die Protonierung von Pektin nicht mit einer diskreten Bindungskonstante (Langmuir-Isotherme) zu beschreiben ist. Die Differenz zwischen experimentell bestimmten und aus der Anpassung berechneten Werten für die Konzentration der protonierten Carboxylatgruppen [LH] ist nach Langmuir im Vergleich zu allen anderen mehr als doppelt so groß. Bei allen anderen Modellen beträgt die Abweichung von den experimentellen Werten maximal 5 %. Dennoch weist die deutlich erkennbare Systematik darauf hin, dass die monomodalen Anpassungen keine zufriedenstellende Beschrei-

bung der Messdaten liefern. Die einzelnen Werte für die mittlere Protonierungskonstante $K_{m,H}$ und für den Heterogenitätsparameter b , die für die verschiedenen Adsorptionsmodelle sehr stark variieren, sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Anpassungen für die verschiedenen Bindungsmodelle, die zur Beschreibung der Protonierung herangezogen werden.

Modell	$pK_{m,H}$	b
Langmuir	3.85 ± 0.03	1
Langmuir-Freundlich	3.96 ± 0.03	0.53 ± 0.01
Allg. Freundlich	2.80 ± 0.03	0.29 ± 0.01
Tóth	5.00 ± 0.03	0.45 ± 0.01

Bei der Diskussion der b -Werte als Breite der Verteilung fällt auf, dass der Heterogenitätsparameter bei dem Allgemeinen Freundlich-Modell im Vergleich zu den beiden anderen besonders klein ist. Der b -Wert nach Tóth ist im Vergleich zu dem nach Langmuir-Freundlich berechneten in der Regel kleiner oder etwa gleich groß^[9]. Dies trifft auch für die Protonierung von Pektin zu.

Zusammengefaßt liefert die Langmuir-Freundlich-Isotherme im Vergleich zu den anderen betrachteten Modellen die beste Anpassung mit den kleinsten absoluten Abweichungen. Folglich werden mit diesem Modell die speziell im Pektin vorherrschenden sekundären Effekte gut beschrieben. Um jedoch die deutlich erkennbare Systematik der Abweichungen und deren absolute Größe zu verringern, müssen mehrere Langmuir-Freundlich-Isothermen überlagert werden. Denn erst dadurch werden die unterschiedlichen im Polymer vorhandenen Bindungsstellen berücksichtigt.

Abbildung (3.5) enthält die nach der CONTIN-Methode berechnete Verteilungsfunktion für die Titration einer Pektinlösung der Einwaagekonzentration $c = 2$ g/l ohne Zusatz von Kaliumchlorid und in Gegenwart von 0.1 M Kaliumchlorid. Zusätzlich ist die Sips-Verteilung für das Adsorptionsmodell nach Langmuir-Freundlich dargestellt.

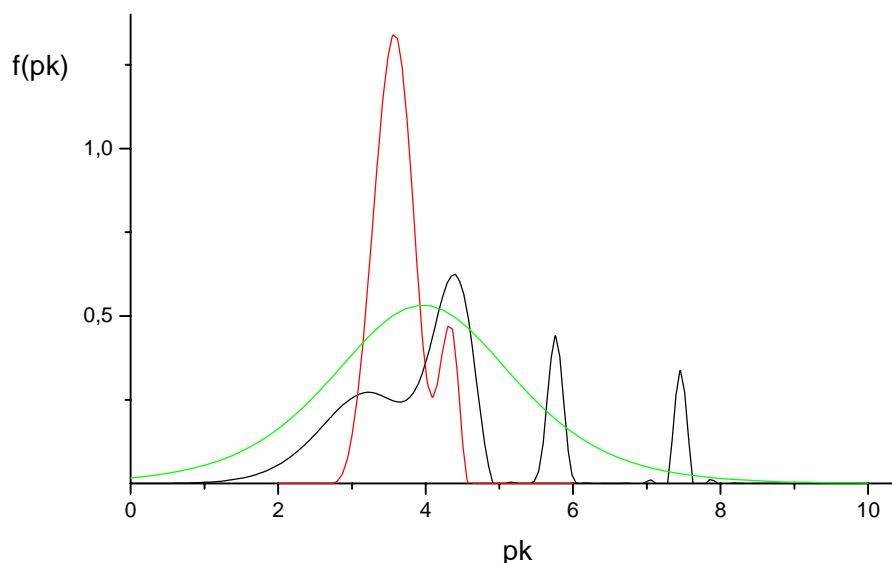


Abb. 3.5: Verteilung der Protonierungskonstanten für eine Pektinlösung der Einwaagekonzentration $c = 2$ g/l: ohne Zusatz von Inertsalz (—) und in Gegenwart von 0.1 M KCl (—) nach der CONTIN-Methode berechnet, Sips-Verteilung ohne Zusatz von Inertsalz (—).

Ohne Zusatz von Kaliumchlorid zeigt die nach der CONTIN-Methode berechnete Kurve im Bereich von $pK = 4$ eine sehr breite Verteilung mit zwei Maxima. Im gleichen pK -Bereich liegt auch das Maximum der Sips-Verteilungsfunktion. Das heißt, die Beeinflussung der einzelnen Carboxylatgruppen untereinander ist so groß, dass sowohl bei einer doppelten Langmuir-Freundlich- als auch bei einer Kombination von vier Langmuir-Freundlich-Isothermen systematische Abweichungen zu erwarten sind. Die beiden anderen gut separierten Peaks mit einer engen Verteilung bei $pK = 5.8$ und $pK = 7.5$ tragen nur mit 10 % bzw. 4 % zur Gesamtverteilung der pK -Werte bei. In Gegenwart von Kaliumchlorid ergeben sich nur zwei Maxima mit einer sehr kleinen Breite bei $pK = 3.6$ und $pK = 5.3$, wobei der zweite Peak nur mit etwa 13 % zur Gesamtverteilung der pK -Werte beiträgt. In diesem Fall erscheint die doppelte Langmuir-Freundlich-Isotherme am besten für die Anpassung der Messwerte geeignet.

Vergleicht man die anderen Adsorptionsmodelle mit der von CONTIN berechneten Gesamtverteilung der pK -Werte, erkennt man, dass die so ermittelten mittleren Bindungskonstanten alle im Bereich des ersten Peaks liegen. Beispielsweise entspricht der durch die Langmuir-Freundlich-Isotherme berechnete mittlere $pK_{m,H}(LF)$ -Wert sehr genau dem ersten Maximum des ersten Peaks. Da bei der CONTIN-Auswertung (Abbildung (3.5)) vier Maxima zu erkennen sind, werden im folgenden Überlagerungen von bis zu vier Langmuir-Freundlich-Isothermen für die Anpassung ver-

wendet. In Abbildung (3.6) sind die Ergebnisse solcher Anpassungen dargestellt. Die einzelnen Verfeinerungen des Modells sind jedoch besser anhand der Abweichungen in Abbildung (3.7) zu diskutieren. Allein der Übergang von einer einfachen zur doppelten Langmuir-Freundlich-Isotherme reduziert die absolute Abweichung über einen großen Bereich auf etwa die Hälfte. Allerdings liegen beide pK-Werte im Bereich des ersten Peaks der Verteilungsfunktion.

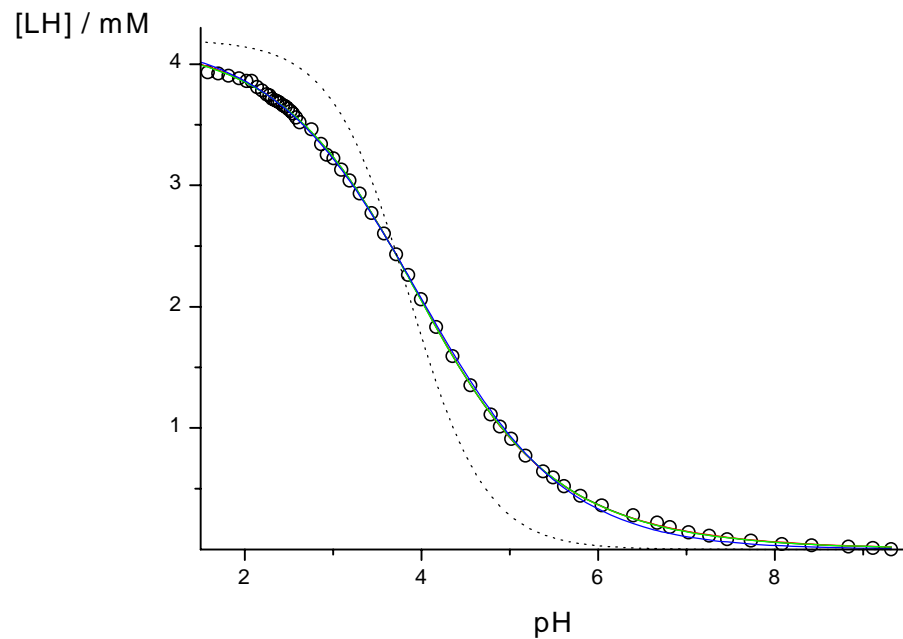


Abb. 3.6: Anpassung der Titrationskurve aus Abbildung (3.1) an Überlagerungen von Langmuir-Freundlich-Funktionen: Langmuir (\cdots), einfache (—), doppelte (—), dreifache (—), vierfache (—) Langmuir-Freundlich-Isotherme, experimentelle Daten (O).

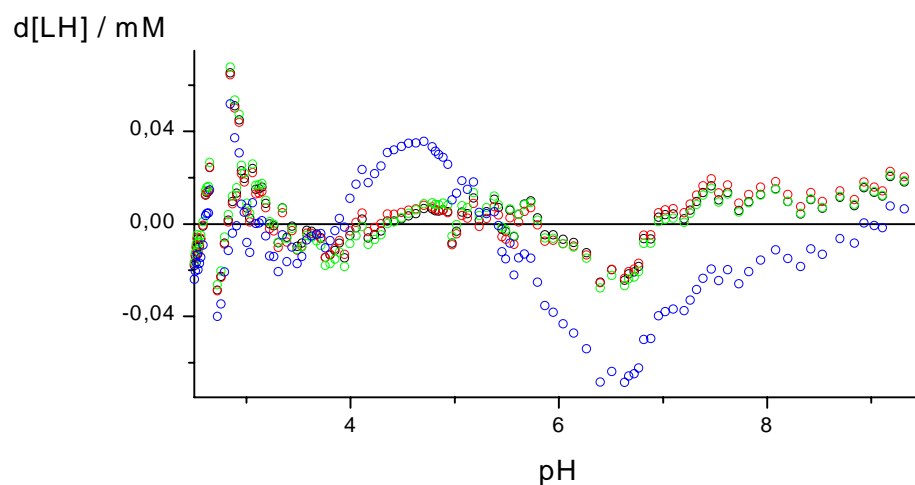


Abb. 3.7: Abweichungen der Anpassungen bei Überlagerung mehrerer Langmuir-Freundlich-Funktionen: einfache (\circ), doppelte (\circ), dreifache (\circ), vierfache (\circ) Langmuir-Freundlich-Isotherme.

Bei der trimodalen Anpassung werden drei diskrete pK-Werte gleicher Wichtung im Bereich des ersten Peaks, der der Protonierung der Carboxylatgruppen entspricht, angenommen. Die beiden anderen Peaks im Bereich von $pK = 5.8$ und $pK = 7.5$ bleiben unberücksichtigt, da sie nur zu 15 % zur Gesamtverteilung der pK-Werte beitragen. Anhand der Abweichungen wird ersichtlich, dass dies zu keiner weiteren Verbesserung führt. Folglich werden bei der vierfachen Langmuir-Freundlich-Anpassung die beiden anderen Peaks entsprechend gewichtet und mitberücksichtigt. Aufgrund der Vielzahl an anzupassenden Parametern werden zusätzlich die Heterogenitätsparameter für die beiden pK-Werte als konstant eins angenommen. Obwohl zwei pK-Werte sehr dicht beieinander liegen, werden mit diesem Modell die kleinsten Abweichungen von maximal 1 % erreicht. Gleichzeitig wird die Systematik in der Abweichung für $pH > 3$ vernachlässigbar klein. Das heißt, mit einer vierfachen, gewichteten Langmuir-Freundlich-Isotherme kann die Protonierung von Pektin beschrieben werden. Weitere Verbesserungen des Modells sind nur dadurch möglich, dass im Bereich des ersten Peaks mehr als zwei Protonierungskonstanten angenommen werden. Die einzelnen Ergebnisse der Anpassung bei Überlagerung von Langmuir-Freundlich-Funktionen sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt.

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Anpassungen für die Überlagerung von Langmuir-Freundlich-Funktionen, die zur Beschreibung der Protonierung heran gezogen werden.

Modell	$\log (K_{m,H}/M^{-1})$	b
Langmuir	3.85 ± 0.03	1
Einfache Langmuir-Freundlich	3.96 ± 0.03	0.53 ± 0.01
Doppelte Langmuir-Freundlich	$\log K_1 = 3.89 \pm 0.03$	$b_1 = 0.63 \pm 0.01$
	$\log K_2 = 4.20 \pm 0.03$	$b_2 = 0.36 \pm 0.01$
Dreifache Langmuir-Freundlich	$\log K_1 = 3.49 \pm 0.03$	$b_1 = 0.65 \pm 0.01$
	$\log K_2 = 4.20 \pm 0.03$	$b_2 = 0.73 \pm 0.01$
	$\log K_3 = 4.30 \pm 0.03$	$b_3 = 0.37 \pm 0.01$
Vierfache Langmuir-Freundlich	$\log K_1 = 3.76 \pm 0.03$	$b_1 = 0.45 \pm 0.01$
	$\log K_2 = 3.78 \pm 0.03$	$b_2 = 0.71 \pm 0.01$
	$\log K_3 = 4.69 \pm 0.03$	$b_3 = 1$
	$\log K_4 = 6.94 \pm 0.03$	$b_4 = 1$

Die Größe der ersten durch Langmuir-Freundlich-Anpassungen berechneten mittleren pK -Werte ähneln denen der Monomereinheit α -Galacturonsäure ($pK = 3.52$)^[44]. Jedoch ist der Vergleich nur bedingt möglich, da nicht außer Acht gelassen werden darf, dass bei dem Polymer ein Teil der Carboxylatgruppen verestert ist. Selbst dieser nur geringfügige Teil beeinflusst sowohl die Konformation als auch die Faltung der Polymerkette, und damit die Protonierungskonstante.

3.1.3 Einfluß der Inertsalzkonzentration auf die Protonierung

Die Neutralisierung mit Base führt zu einem zunehmend geladenen, und damit zunehmend ausgedehnten Anion. Darüber hinaus muß berücksichtigt werden, dass sich in der Lösung befindliche Gegenionen anlagern können. Die in Gleichung (3.11) definierte Protonierungskonstante ist bei der Betrachtung von Polymeren keine wirkliche Konstante. Zahlreiche Faktoren wie zum Beispiel Konformation, Ladungsdichte am Polymer und die Wechselwirkung mit einwertigen Kationen beeinflussen das Protonierungsgleichgewicht. In der Literatur wird die Protonierungskonstante von Polymeren deshalb häufig wie folgt definiert:

$$pK_{a,app} = pK_a + \Delta pK_a \quad (3.20)$$

wobei im zweiten Term ΔpK_a alle die Konstante beeinflussenden Faktoren zusammengefaßt werden. Laut Nagasawa^[45] entspricht ΔpK_a der molaren elektrischen Arbeit, die benötigt wird, um ein Proton von der Oberfläche eines Polymers zu entfernen. Eine Vielzahl von theoretischen Modellen (Poisson-Boltzmann Gleichung für ein Zylindermodell^[46], Kondensationsmodell nach Manning^[47]) versucht den Beitrag von ΔpK_a als Funktion vom Dissoziationsgrad α_a zu berechnen. In der vorliegenden Arbeit wird eine scheinbare Dissoziationskonstante $K_{a,app}$ definiert, um das Verhalten von Pektin quantitativ beschreiben zu können:

$$pK_{a,app} = pH - \log\left(\frac{1}{\alpha_a} - 1\right) \quad (3.21)$$

mit α_a als Dissoziationsgrad.

In Abbildung (3.8) wird Inertsalzeinfluß für die Protonierung von Pektin betrachtet, indem die berechnete, scheinbare Dissoziationskonstante $pK_{a,app}$ gegen den Dissoziationsgrad α_a aufgetragen wird.

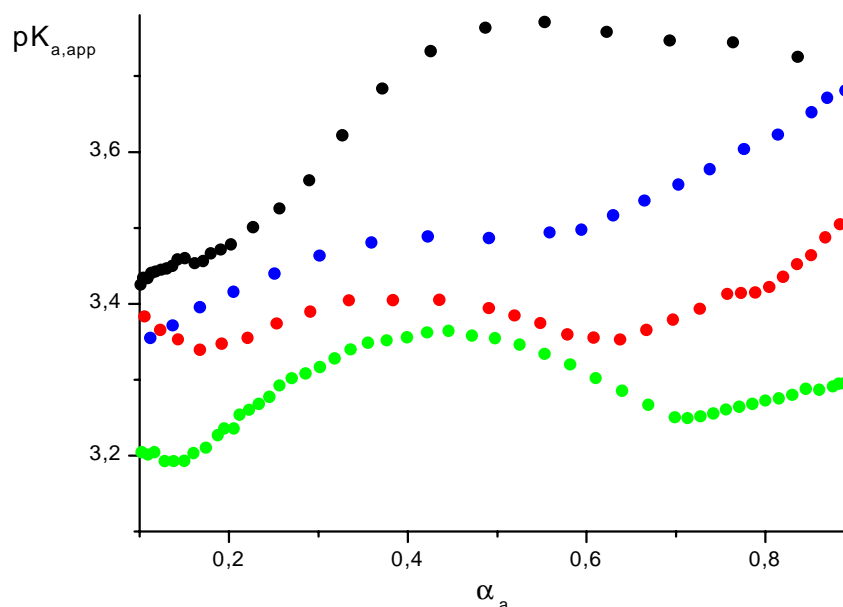


Abb. 3.8: Auftragung der berechneten, scheinbaren pK-Werte der Dissoziationskonstante $pK_{a,app}$ gegen den Dissoziationsgrad α_a für verschiedene Inertsalzkonzentrationen: ohne Zusatz von KCl (●), $KCl_0 = 0.01$ M (●), $KCl_0 = 0.05$ M (●), $KCl_0 = 0.1$ M (●); $L_0 = 4.1$ mM.

Ohne Zusatz von Inertsalz ist die lineare Zunahme der scheinbaren Dissoziationskonstanten auf die größer werdende Ladungsdichte am Polymer zurückzuführen. Bei einem Konformationsübergang wird der Quotient aus Änderung der scheinbaren Dissoziationskonstante und Änderung des Dissoziationsgrades $dpK_{a,app}/d\alpha_a$ kleiner, bzw. zum Teil auch negativ. In Gegenwart von Kaliumchlorid erkennt man je nach Inertsalzkonzentration einen solchen Übergang im Bereich von $\alpha_a \approx 0.35 - 0.45$. Die zunächst kompakte Form geht mit zunehmendem Anteil an deprotonierten Gruppen in eine deutlich gestrecktere Form über, wobei die Wechselwirkungen der einwertigen Kationen eine deutlich erkennbare Verminderung der Abstoßungskräfte bewirken.

Neben der relativ breiten Verteilung der Protonierungskonstanten, erkennt man in Abbildung (3.5), dass die Protonierung durch Zugabe von Inertsalz beeinflusst wird. Sowohl die mittlere Bindungskonstante $K_{m,H}$ als auch der Heterogenitätsparameter b sinken mit zunehmender Kaliumchloridkonzentration. Als Beispiel sind die Ergebnisse der Langmuir-Freundlich-Anpassungen für unterschiedliche Pektin-Einwaage- und Inertsalzkonzentrationen in Tabelle 3.3 zusammengefaßt.

Tabelle 3.3: Abhängigkeit der mittleren Bindungskonstante $K_{m,H}$ und des Heterogenitätsparameters b von der Einwaagekonzentration an Pektin und von der Inertsalzkonzentration (KCl), wobei eine Langmuir-Freundlich-Isotherme an die experimentellen Daten angepaßt wird.

$c / (\text{g/l})$	KCl_0 / M	$\log (K_{m,H}/\text{M})$	b	L_0 / mM
0.5	-	3.89 ± 0.03	0.45 ± 0.01	1.0 ± 0.1
1	-	3.94 ± 0.03	0.52 ± 0.01	2.0 ± 0.1
1	0.01	3.76 ± 0.03	0.68 ± 0.01	1.6 ± 0.1
1	0.05	3.71 ± 0.03	0.91 ± 0.01	1.5 ± 0.1
1	0.1	3.68 ± 0.03	0.93 ± 0.01	1.5 ± 0.1
2	-	3.96 ± 0.03	0.53 ± 0.01	4.1 ± 0.1
2	0.01	3.74 ± 0.03	0.58 ± 0.01	3.9 ± 0.1
2	0.05	3.69 ± 0.03	0.79 ± 0.01	3.7 ± 0.1
2	0.1	3.67 ± 0.03	0.87 ± 0.01	3.6 ± 0.1
4	-	3.93 ± 0.03	0.56 ± 0.01	8.2 ± 0.2

3.2 Komplexierungsgleichgewicht von Pektin mit Nickelionen

Die Bindung von Nickelionen an Pektin kann als Bildung vieler outersphere- bzw. innersphere-Komplexe entlang der Polymerkette beschrieben werden. Bei der quantitativen Beschreibung der Bindungskonstanten muß ebenso wie bei der Protonierung der Beitrag der sekundären Effekte berücksichtigt werden, die sich aus dem Polyelektrolyteffekt und aus der Konformationsänderung ergeben. Beide Effekte werden durch den Belegungsgrad des Polymers mit Metallionen beeinflusst. Zusätzlich zu der Metallbindung kann, abhängig vom pH-Wert der Reaktionslösung, die Protonierung der Carboxylgruppen stattfinden, die den Gesamtbelegungsgrad des Polymers (Θ_H und Θ_{Ni}) und damit auch der Beitrag der sekundären Effekte zur Bindungskonstante verändert.

3.2.1 Bestimmung der freien Nickelionenkonzentration mit Murexid

Die Bestimmung der Komplexierungskonstante für das System Nickel – Pektin erfolgt photometrisch durch Ankoppeln eines Metallindikators. Ein häufig verwendeter Indikator für Nickelionen ist Murexid, das Ammoniumsalz der Purpursäure^[48].

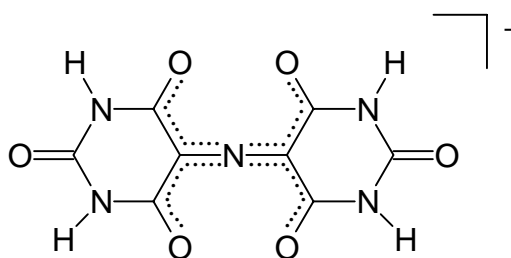
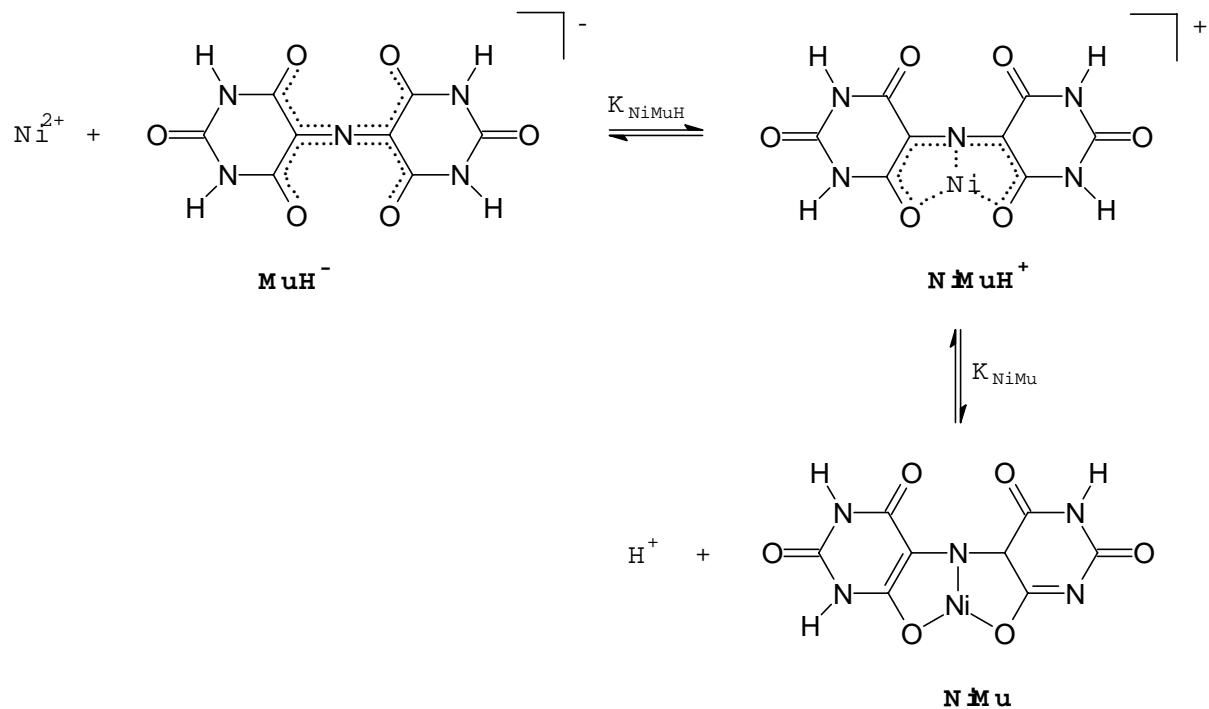


Abb. 3.9: Molekülstruktur des Murexidaniums MuH^- .

Die Komplexierung des Nickelions, dargestellt in Reaktionsschema II, erfolgt dreizählig am verbrückenden Stickstoffatom und an zwei Sauerstoffatomen, wobei der Komplex mesomeriestabilisiert ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Bildung des einfach positiv geladenen Nickel-Murexid-Komplexes $NiMuH^+$. Dieser kann in einem anschließenden schnellen Schritt an einem Imido-Stickstoff deprotoniert werden ($NiMu$). Das Gleichgewicht ist aufgrund der zwei möglichen Protonierungsstufen von der Protonenkonzentration abhängig^[49].



Reaktionsschema II: Komplexierungsgleichgewicht zwischen Nickelionen und Murexid.

Die Gesamtaborption A der drei Indikatorspezies ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz gegeben durch:

$$\frac{A}{d} = \varepsilon(\text{MuH}) \cdot [\text{MuH}^-] + \varepsilon(\text{NiMuH}) \cdot [\text{NiMuH}^+] + \varepsilon(\text{NiMu}) \cdot [\text{NiMu}] \quad (3.22)$$

wobei $\varepsilon(\text{MuH})$, $\varepsilon(\text{NiMuH})$ und $\varepsilon(\text{NiMu})$ die Extinktionskoeffizienten von Murexid, dem protonierten und dem deprotonierten Komplex sind. Die Schichtdicke der Küvette wird mit d bezeichnet. Für die Bilanzen von Indikator- und Metallioneneinwaage gilt:

$$\text{Mu}_0 = [\text{MuH}^-] + [\text{NiMuH}^+] + [\text{NiMu}] \quad (3.23)$$

$$\text{Ni}_0 = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiMuH}^+] + [\text{NiMu}] \quad (3.24)$$

Die Protonenkonzentration $[\text{H}^+]$ wird aus dem pH-Wert der Reaktionslösung nach Gleichung (3.25) berechnet.

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-\text{pH}}}{f_{\text{I}}} \quad (3.25)$$

Die Aktivitätskoeffizienten f_z werden wie bei der Protonierung nach Davies^[37] berechnet (Gleichung (3.10)). Für die beiden Gleichgewichtskonstanten K_{NiMuH} und K_{NiMu} gilt:

$$K_{\text{NiMuH}} = \frac{[\text{NiMuH}^+]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{MuH}^-] \cdot f_{\text{II}}} \quad (3.26)$$

$$K_{\text{NiMu}} = \frac{[\text{NiMu}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NiMuH}^+]} \quad (3.27)$$

Bei konstanter Protonenkonzentration kann eine Summenstabilitätskonstante K definiert werden:

$$K = \frac{[\text{NiMuH}^+] + [\text{NiMu}]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{MuH}^-]} = \frac{[\text{Y}]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{MuH}^-]} = K_{\text{NiMuH}} \cdot \left(1 + \frac{K_{\text{NiMu}}}{[\text{H}^+]} \right) \quad (3.28)$$

wobei im folgenden $[\text{Y}]$ die Summe der Konzentrationen der Nickel-Murexid-Komplexe bezeichnet. Durch Einsetzen von Gleichung (3.23) und (3.24) in Gleichung (3.28) erhält man für die Gesamtkonzentration der Nickel-Murexid-Komplexe $[\text{Y}]$ eine quadratische Gleichung mit der Lösung:

$$[\text{Y}] = \frac{\text{Ni}_0 + \text{Mu}_0 + K^{-1}}{2} - \sqrt{\frac{(\text{Ni}_0 + \text{Mu}_0 + K^{-1})^2}{4} - \text{Ni}_0 \cdot \text{Mu}_0} \quad (3.29)$$

Daraus folgt für die Absorption im Gleichgewicht:

$$\frac{A}{d} = \varepsilon(\text{MuH}) \cdot [\text{MuH}^-] + \varepsilon(\text{Y}) \cdot [\text{Y}] \quad (3.30)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (3.23) erhält man:

$$\frac{A}{d} = \varepsilon(\text{MuH}) \cdot \text{Mu}_0 + (\varepsilon(\text{Y}) - \varepsilon(\text{MuH})) \cdot [\text{Y}] \quad (3.31)$$

bzw.:

$$\frac{A}{d} = \varepsilon(\text{MuH}) \cdot \text{Mu}_0 + (\varepsilon(\text{Y}) - \varepsilon(\text{MuH})) \cdot \left(\frac{\text{Ni}_0 + \text{Mu}_0 + K^{-1}}{2} - \sqrt{\frac{(\text{Ni}_0 + \text{Mu}_0 + K^{-1})^2}{4} - \text{Ni}_0 \cdot \text{Mu}_0} \right) \quad (3.32)$$

Experimentell werden bei konstantem pH-Wert und konstanter Murexid-Einwaagekonzentration ($\text{Mu}_0 = 0.07 \text{ mM}$) die Absorption der Lösung in Abhängigkeit von der Nickel-Einwaagekonzentration bestimmt. Die Einstellung der pH-Werte erfolgt dabei durch Zugabe von Natronlauge bzw. Salzsäure zu gepufferten Messlösungen. Als Puffer werden Formiat, Acetat und 1,4-bis(2-Ethansulfonsäure) (PIPES) verwendet. Um den Zerfall von Murexid zu minimieren wird die Murexid-Stammlösung direkt vor Aufnahme der UV/VIS-Spektren zu der Messlösung zupipettiert und nach genau 5 min Temperieren das Spektrum aufgenommen. Abbildung (3.10) zeigt eine Auswahl der gemessenen Spektren bei $\text{pH} = 7$. Die Auswertung der Absorptionswerte zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten erfolgt bei $\lambda = 458 \text{ nm}$ (Absorptionsmaximum des protonierten Komplexes NiMuH^+) und bei $\lambda = 520 \text{ nm}$ (Absorptionsmaximum des Murexid-anions MuH^-).

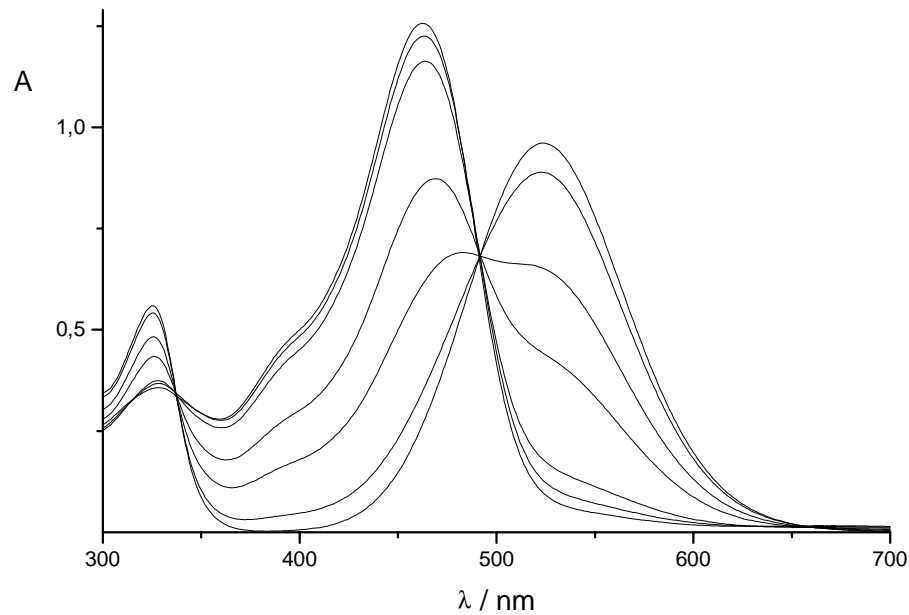


Abb. 3.10: UV/VIS-Spektren einer Nickel-Murexid-Lösung bei pH = 7; $Mu_0 = 0.07$ mM, $PIPES_0 = 2$ mM, $Ni_0 = 0, 0.01$ mM, 0.05 mM, 0.1 mM, 0.5 mM, 1 mM, 2 mM, 2 mM (steigende Absorption bei $\lambda = 458$ nm).

Die Abhängigkeit der Absorption von der Nickel-Einwaagekonzentration ist in Abbildung (3.11) dargestellt. Sowohl die Extinktionskoeffizienten ε (MuH) und ε (Y) als auch die Summengleichgewichtskonstante K werden bei $\lambda = 458$ nm durch Anpassung von Gleichung (3.32) an die experimentell ermittelten Absorptionen bestimmt.

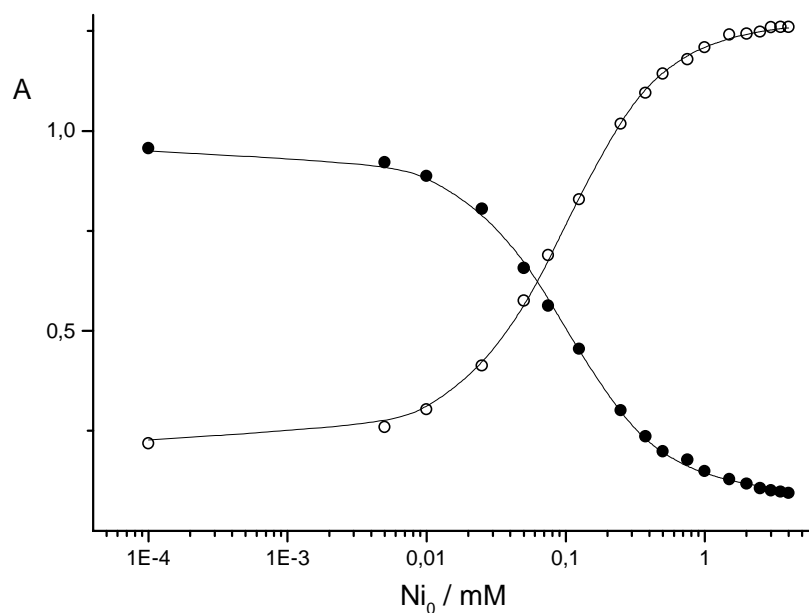


Abb. 3.11: Absorption einer Nickel-Murexid-Lösung in Abhängigkeit von der Nickel-Einwaagekonzentration bei $\lambda = 458$ nm (O) und bei $\lambda = 520$ nm (●); $Mu_0 = 0.07$ mM, $PIPES_0 = 2$ mM, pH = 7. Die zugehörigen Kurven wurden nach Gleichung (3.32) berechnet.

In Tabelle 3.4 sind die Werte der Summengleichgewichtskonstante K bei verschiedenen pH-Werten zusammengestellt. Die einzelnen Messdaten sind im Anhang A2 tabelliert. Graphisch wird die pH-Abhängigkeit der Summengleichgewichtskonstante K in Abbildung (3.12) dargestellt.

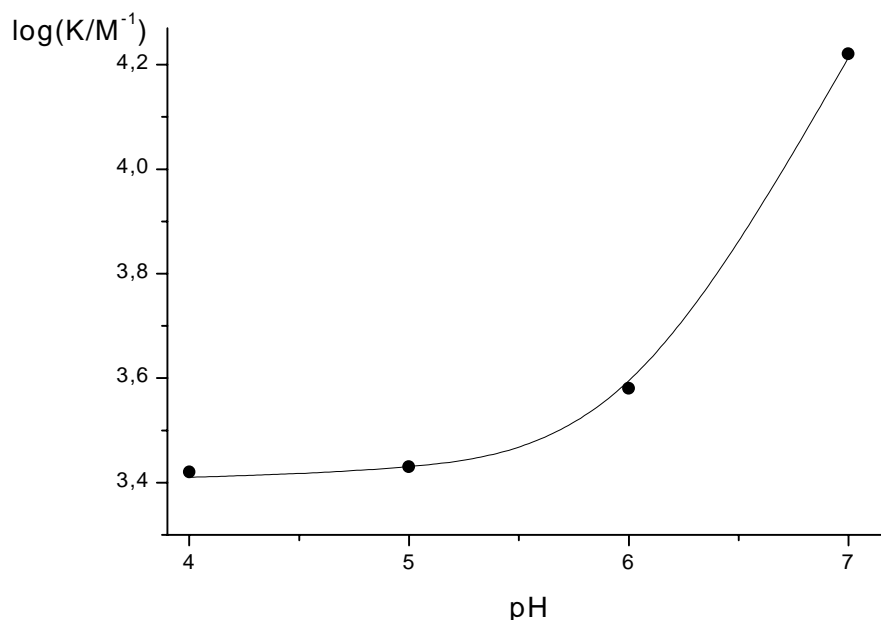


Abb. 3.12: pH-Abhängigkeit der Summengleichgewichtskonstanten K für das System Nickel-Murexid. Die Kurve beschreibt die Anpassung nach Gleichung (3.28).

Tabelle 3.4: Summengleichgewichtskonstante K bei verschiedenen pH-Werten.

pH	$\log (K/M^{-1})$
4	3.42 ± 0.03
5	3.43 ± 0.03
6	3.58 ± 0.03
7	4.22 ± 0.03

Nach Gleichung (3.28) erhält man aus den so bestimmten Konstanten K folgendes Ergebnis für die Stabilitätskonstanten des protonierten und deprotonierten Komplexes, die gut mit den Literaturwerten übereinstimmen^[48]:

$$\log (K_{\text{NiMuH}}/M^{-1}) = 3.42 \pm 0.05$$

$$\log (K_{\text{NiMu}}/M) = -6.29 \pm 0.05$$

Werden die Messungen unter den exakt gleichen Bedingungen in Anwesenheit von Pektin durchgeführt, kann aus der Absorption der Lösung (Gleichung (3.31)) die Konzentration an freien Nickelionen $[\text{Ni}^{2+}]$ (Gleichung (3.36)) und über die Stoffmen-genbilanz die Gesamtkonzentration an gebildetem Komplex $[\text{NiP}]$ (Gleichung (3.37)) bestimmt werden.

$$\frac{A}{d} = \varepsilon(\text{MuH}) \cdot \text{Mu}_0 + (\varepsilon(Y) - \varepsilon(\text{MuH})) \cdot [Y] \quad (3.31)$$

mit:

$$\varepsilon(Y) = \frac{[\text{H}^+] \cdot \varepsilon(\text{NiMuH}) + K_{\text{NiMu}} \cdot \varepsilon(\text{NiMu})}{[\text{H}^+] + K_{\text{NiMu}}} \quad (3.35)$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{[Y]}{[\text{MuH}^-]} \cdot \left\{ K_{\text{NiMuH}} \cdot \left(1 + \frac{K_{\text{NiMu}}}{[\text{H}^+]} \right) \right\}^{-1} \quad (3.36)$$

$$[\text{NiP}] = [\text{NiL}^+] + [\text{NiL}_2] = \text{Ni}_0 - [\text{Ni}^{2+}] - [Y] \quad (3.37)$$

3.2.2 Stabilität der Nickel-Pektin Komplexe in Abhängigkeit vom pH-Wert

Die Stabilitätskonstanten der Nickel-Pektin-Komplexe werden in wäßriger Lösung im pH-Bereich von 4 bis 7 bestimmt. Dazu werden sowohl bei konstantem pH-Wert Polymerlösungen mit Nickelnitrat-Lösungen titriert, als auch Spektren einer Nickel-Pektin-Löung bei verschiedenen pH-Werten aufgenommen. Die dazugehörigen Messdaten sind im Anhang A2 tabelliert. Messungen über einen weiteren pH-Bereich sind nicht möglich, da sich einerseits bei pH-Werten größer als $\text{pH} = 7$ unlösliche Nickel-Hydroxo-Komplexe bilden, und andererseits bei niedrigeren pH-Werten als $\text{pH} = 4$ der Murexidzerfall^[50] nicht mehr vernachlässigt werden kann. Darüber hinaus muß berücksichtigt werden, dass die Menge der zugegebenen Nickelionen ab einem Einwaageverhältnis Ni_0/L_0 von etwa 0.5 durch Gelierungsprozesse begrenzt wird.

In Abbildung (3.13) sind die Absorptionsspektren einer Nickel-Pektin-Lösung im pH-Bereich von 4 bis 7 aufgetragen. Sie zeigen eine systematische Abhängigkeit und isosbestische Punkte bei $\lambda = 349 \text{ nm}$ und $\lambda = 472 \text{ nm}$. Diese systematische Änderung der Spektren weist darauf hin, dass Protonen an der Reaktion beteiligt sind.

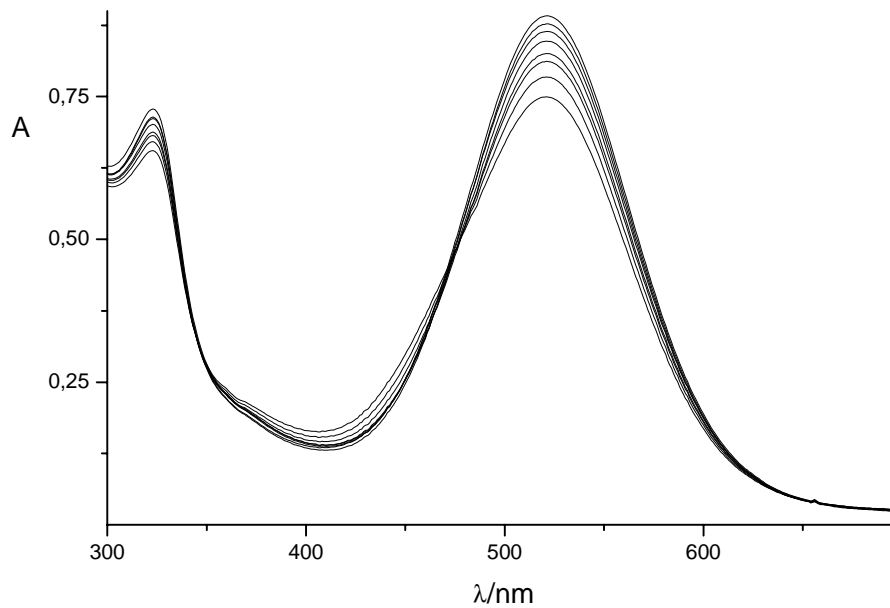


Abb. 3.13: Absorptionsspektren im pH-Bereich von 7 (untere Kurve bei $\lambda = 458$ nm) bis 4 (obere Kurve bei $\lambda = 458$ nm), $Ni_0 = 0.4$ mM, $L_0 = 4.1$ mM, $Mu_0 = 0.07$ mM.

Zur weiteren Diskussion der Absorptionsspektren werden in Abbildung (3.14) die Absorptionswerte bei $\lambda = 458$ nm (○) und bei $\lambda = 520$ nm (●) in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen.

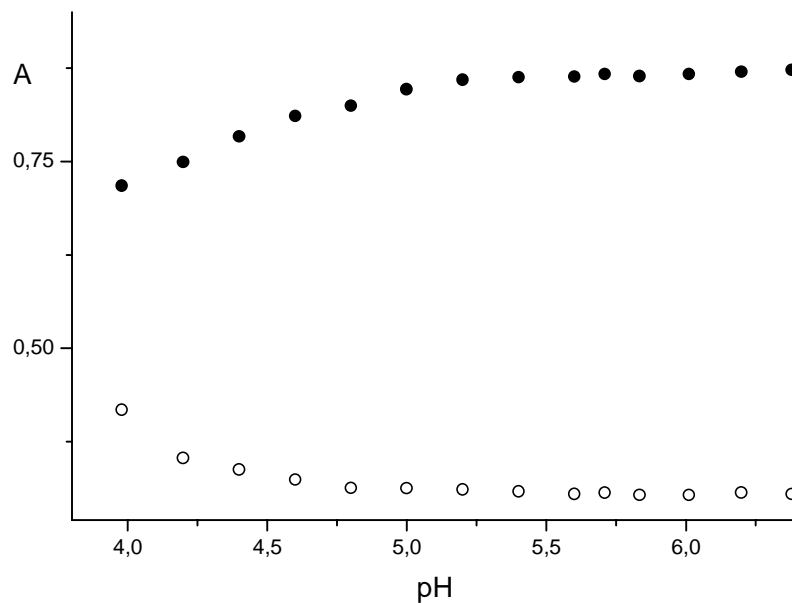
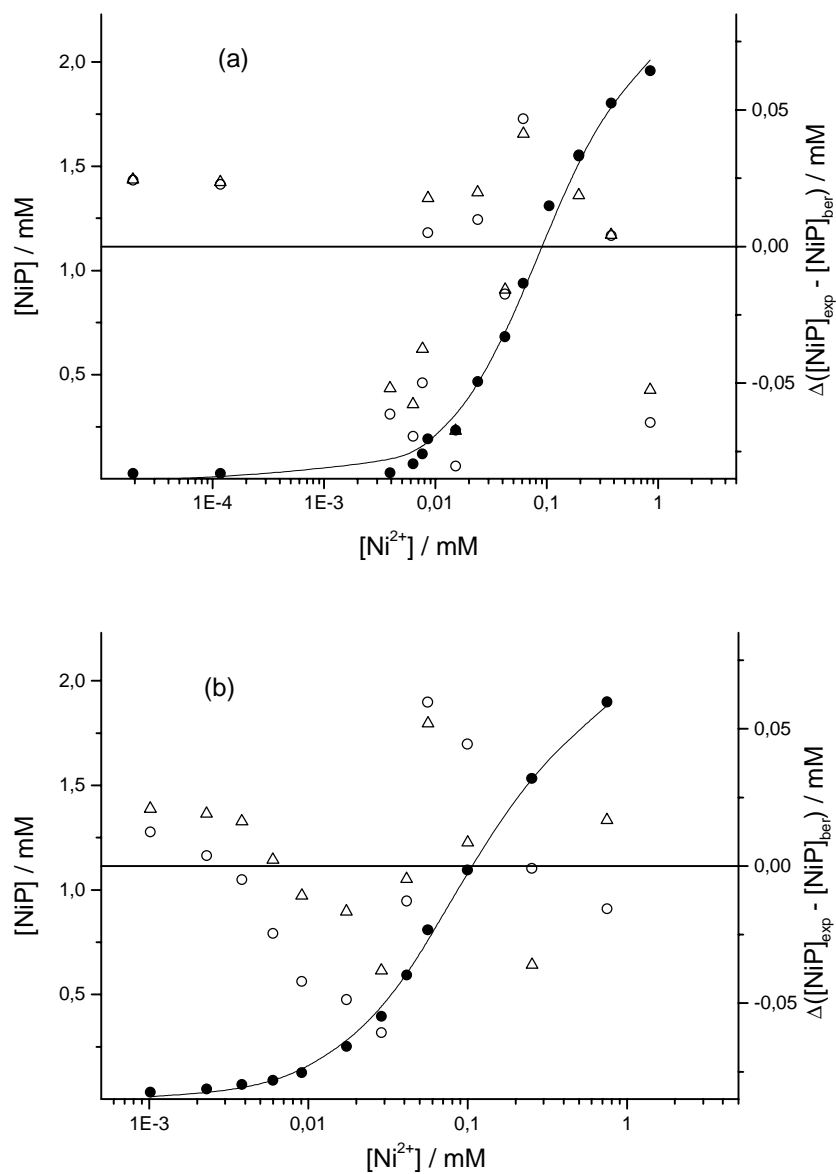


Abb. 3.14: Absorption einer Nickel-Pektin-Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert bei $\lambda = 520$ nm (●) und bei $\lambda = 458$ nm (○); $L_0 = 4.1$ mM, $Ni_0 = 0,4$ mM, $Mu_0 = 0.07$ mM.

Die Absorptionwerte bei $\lambda = 458$ nm (Absorptionsmaximum des protonierten Nickel-Murexid Komplexes) werden zunächst mit zunehmendem pH-Wert kleiner und bleiben ab etwa pH = 4.8 im Rahmen der Messgenauigkeit konstant; analog dazu nimmt die Absorption bei $\lambda = 520$ nm (Absorptionsmaximum des freien Murexid anions) zu. Das heißt, mit zunehmendem pH-Wert nimmt die freie Nickelionenkonzentration ab, und es werden mehr Kationen vom Pektin gebunden. Sind die Carboxylgruppen zu 80 % deprotoniert, beeinflusst die weitere pH-Wert Erhöhung die Nickelbindung nicht mehr.



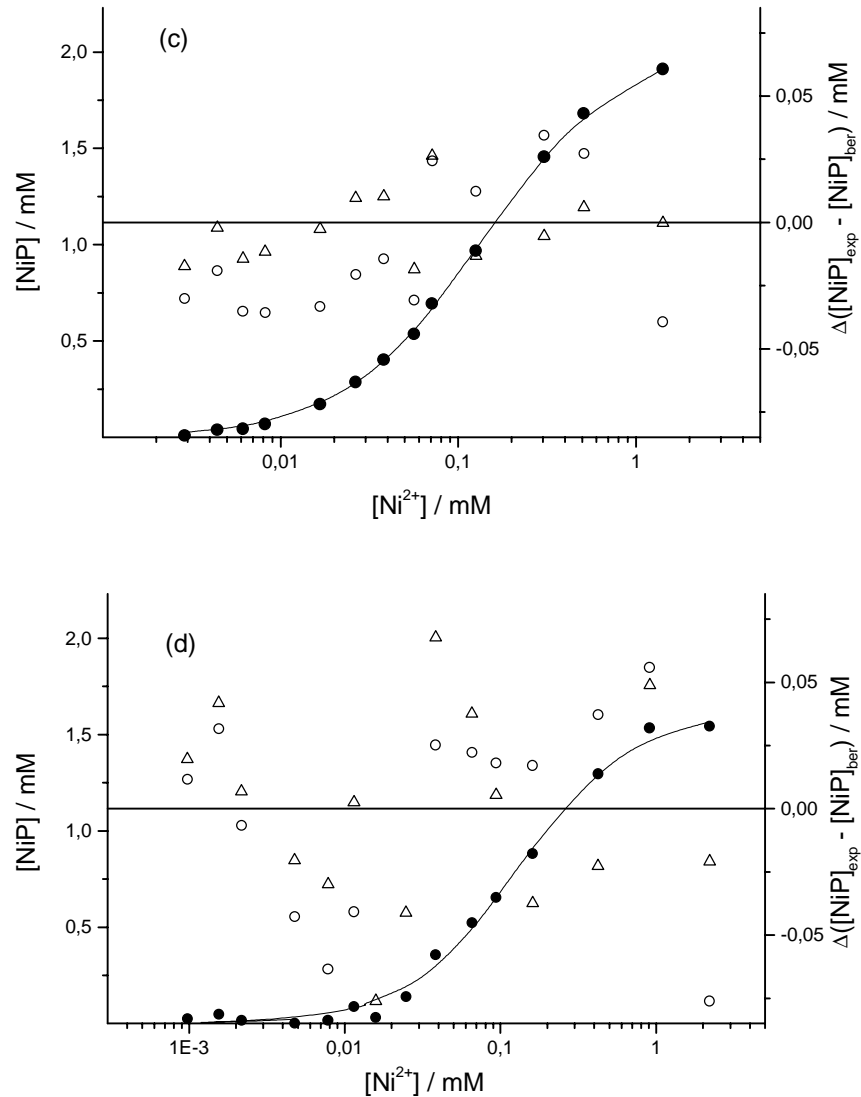


Abb. 3.15: Auftragung der gebundenen Nickelionen $[\text{NiP}]$ gegen die freie Nickelionenkonzentration $[\text{Ni}^{2+}]$ bei verschiedenen pH-Werten (●): pH = 7 (a), pH = 6 (b), pH = 5 (c), pH = 4 (d); $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $\text{Mu}_0 = 0.07 \text{ mM}$. Die Kurven zeigen die beste Anpassung nach Gleichung (3.38) und die rechte Achsenbeschriftung $\Delta([\text{NiP}]_{\text{exp}} - [\text{NiP}]_{\text{ber}})$ entspricht der Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Wert von $[\text{NiP}]$: (○) Langmuir-Isotherme, (Δ) Langmuir-Freundlich-Isotherme.

Zur quantitativen Erfassung der Komplexbildung werden Titrations bei konstantem pH-Wert durchgeführt. In Abbildung (3.15a-d) ist die Titration einer 4.1 mM Pektin-Lösung mit Nickelnitrat bei verschiedenen pH-Werten dargestellt. Die dazugehörigen Abweichungen der experimentellen Daten von der berechneten Langmuir- bzw. von der Langmuir-Freundlich-Isotherme sind ebenfalls abgebildet (rechte Achsenbeschriftung). Es wird deutlich, dass bei einer Konzentration von 4.1 mM Carboxylgruppen maximal 2 mM Nickelionen gebunden werden. Dies wird noch deutlicher, wenn der Belegungsgrad Θ_{Ni} (definiert als Quotient aus gebundenen Nickelionen $[\text{NiP}]$ und Gesamtkonzentration an Bindungsstellen L_0) gegen das

Einwaageverhältnis von Nickelionen zur Gesamtcarboxylgruppenkonzentration Ni_0/L_0 aufgetragen wird (Abbildung (3.16)). Die Geraden beschreiben den Fall, dass die zugegebenen Nickelionen an jeweils zwei Carboxylgruppen der Pektinkette gebunden werden.

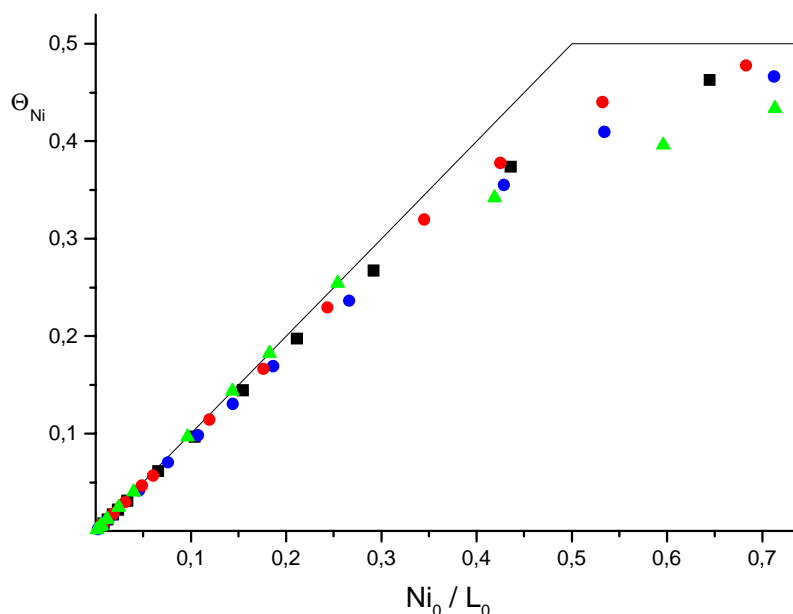
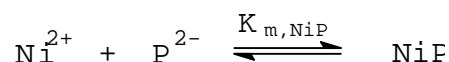


Abb. 3.16: Auftragung des Belegungsgrades Θ_{Ni} gegen das Einwaageverhältnis von Nickelionen zur Gesamtcarboxylgruppenkonzentration Ni_0/L_0 bei verschiedenen pH-Werten: pH = 7 (●), pH = 6 (■), pH = 5 (●), pH = 4 (▲); $L_0 = 4.1$ mM, $Mu_0 = 0.07$ mM. Die Geraden beschreiben den Fall, dass die zugegebenen Nickelionen an jeweils zwei Carboxylgruppen der Pektinkette gebunden werden.

Man beobachtet bis zu einem Einwaageverhältnis von etwa $Ni_0/L_0 \approx 0.25$ eine quantitative Bindung der zugegebenen Nickelionen. Bei höheren Nickelkonzentrationen nähern sich die experimentellen Werte asymptotisch ihrem Grenzwert $\Theta_{Ni} = 0.5$.

Als wichtiges Ergebnis bleibt festzuhalten, dass ein Nickelion an zwei Carboxylgruppen der Pektinkette bindet, wobei zur zweiten Carboxylgruppe sowohl ein innersphere- als auch outersphere-Komplex über rein elektrostatische Wechselwirkungen ausgebildet werden kann. Eine ähnlich starke Wechselwirkung ist auch in Gegenwart von Calciumionen beobachtet worden und wird mit einer intermolekularen Bindung von Calciumionen an Carboxylatgruppen verschiedener Ketten erklärt^{[51],[52]}. Die Auswertungen der in Abbildung (3.15) gezeigten Messungen basieren auf dieser Erkenntnis, dass fast ausschließlich ein 1:2 Komplex gebildet wird. Das führt bei konstantem pH-Wert zu folgendem Reaktionsschema, in dem „P“ zwei Carboxylatgruppen bezeichnet:



Reaktionsschema II: Komplexierungsgleichgewicht von einem Nickelion und zwei Carboxylatgruppen der Pektinkette, symbolisiert durch „P“.

Dabei bleibt in der folgenden Berechnung unberücksichtigt, ob die Carboxylatgruppen protoniert oder deprotoniert vorliegen. Die Berechnung der Stabilitätskonstanten basieren, wie bei der Protonierung, auf dem Langmuir-Modell. Das heißt, für diese Reaktion beschreibt Gleichung (3.38) die Langmuir-Freundlich-Näherung. Aus der Anpassung dieser Gleichung an die experimentellen Daten werden als Parameter die mittlere Bindungskonstante $K_{m,\text{NiP}}$, der Heterogenitätsparameter b und die maximale Konzentration an Bindungsstellen $[\text{NiP}]_{\text{max}}$ bestimmt. Die Ergebnisse werden die in Tabelle 3.5 zusammengefaßt.

$$[\text{NiP}] = [\text{NiP}]_{\text{max}} \cdot \frac{(K_{m,\text{NiP}} \cdot [\text{Ni}^{2+}])^b}{1 + (K_{m,\text{NiP}} \cdot [\text{Ni}^{2+}])^b} \quad (3.38)$$

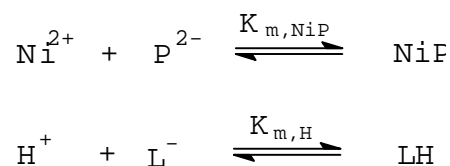
Tabelle 3.5: Ergebnisse der Langmuir-Freundlich- und Langmuir-Anpassungen ($b = 1$) für verschiedene pH-Werte; $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $\text{Mu}_0 = 0.07 \text{ mM}$.

pH	$\log (K_{m,\text{NiP}}/\text{M}^{-1})$	b	$[\text{NiP}]_{\text{max}}/\text{mM}$	$[\text{NiP}]_{\text{max}}/L_0$
7	4.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1	2.1 ± 0.2	0.51
	4.0 ± 0.1	1	2.2 ± 0.2	0.54
6	4.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1	2.3 ± 0.2	0.56
	4.0 ± 0.1	1	2.2 ± 0.2	0.54
5	3.9 ± 0.1	1.1 ± 0.1	2.0 ± 0.2	0.49
	3.8 ± 0.1	1	2.1 ± 0.2	0.51
4	3.8 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.6 ± 0.2	0.39
	3.7 ± 0.1	1	1.7 ± 0.2	0.41

Bei den besten Anpassungen an die monomodale Langmuir-Freundlich-Isotherme erhält man für den Heterogenitätsparameter Werte von $b \approx 1$, wobei der b -Wert von 1.3 bei $\text{pH} = 4$ auf kooperative Beiträge hinweist. Werden die experimentellen Werte an eine einfache Langmuir-Isotherme angepaßt, sind die Abweichungen ähnlich groß. Die Anpassung an eine doppelte Langmuir-Freundlich-Isotherme, die bei der

Protonierung von Pektin ein zufriedenstellendes Ergebnis liefert, führt zu keiner weiteren Verbesserung. Dennoch kann festgehalten werden, dass die Größe der mittleren Stabilitätskonstante und die Anzahl der maximalen Bindungsstellen mit zunehmendem Protonierungsgrad leicht abnimmt. Dies kann nur durch eine konkurrierende Bindung von Protonen und eine dadurch bedingte Konformationsänderung erklärt werden.

Um die pH-Abhängigkeit der mittleren Stabilitätskonstanten $K_{m,NiP}$ der Komplexierung von Nickelionen mit Pektin quantitativ beschreiben zu können, geht man, wie bei den Mono- und Dicarbonsäuren^[53], von folgenden miteinander konkurrierenden Gleichgewichten aus:



Reaktionsschema III: Komplexierungsgleichgewicht von einem Nickelion und zwei Carboxylgruppen der Pektinkette, symbolisiert durch „P“ unter Berücksichtigung der parallel stattfindenden Protonierung der einzelnen Carboxylatgruppen L^- .

Unter der Voraussetzung, dass der Komplex NiP ausschließlich als NiL_2 vorliegt, können die aus den Anpassungen erhaltenen mittleren Stabilitätskonstanten $K_{m,NiP}$ und $K_{m,H}$ wie folgt definiert werden:

$$K_{m,NiP} = \frac{[NiP]}{[P] \cdot [Ni^{2+}]} = \frac{[NiL_2]}{0.5 \cdot ([L^-] + [LH]) \cdot [Ni^{2+}]} \quad (3.39)$$

$$K_{m,H} = \frac{[LH]}{[L^-] \cdot [H^+]} \quad (3.40)$$

$$\text{mit: } [L^-] + [LH] = 2 [P] \quad (3.41)$$

wobei „P“ zwei Carboxylgruppen der Pektinkette symbolisiert und L^- einer deprotonierten Carboxylatgruppe entspricht. Weiterhin gelten die Stoffbilanzen über die Nickeleinwaage (Gleichung (3.42)) und Gesamtcaboxylgruppenkonzentration (Gleichung (3.43)).

$$Ni_0 = [Ni^{2+}] + [NiL_2] \quad (3.42)$$

$$L_0 = [L^-] + 2 \cdot [NiL_2] + [LH] \quad (3.43)$$

Unter der Voraussetzung von Gleichung (3.41), ergibt sich in Abhängigkeit von der mittleren Protonierungskonstante $K_{m,H}$ folgender Zusammenhang für die mittlere Stabilitätskonstante der Nickelkomplexierung $K_{m,NiP}$:

$$K_{m,NiP} = K_{NiP} \cdot \left(\frac{1}{1 + K_{m,H} \cdot [H^+]} \right) \quad (3.44)$$

mit:
$$K_{NiP} = \frac{[NiP]}{[Ni^{2+}] \cdot 2 \cdot [L^-]} \quad (3.44a)$$

wobei $K_{m,H}$ aus der Protonierung bekannt ist (Kapitel (3.1), Tabelle 3.2).

Die Werte der mittleren Stabilitätskonstanten $K_{m,NiP}$, die in Tabelle 3.6 zusammengefaßt werden, zeigen auf der Grundlage dieser Annahmen nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Protonenkonzentration. Die Berechnung gilt nur näherungsweise, weil die Protonierungskonstante $K_{m,H}$ keine Stabilitätskonstante im eigentlichen Sinne ist, sondern gemäß dem Langmuir-Freundlich-Modell das Maximum der Verteilungsfunktion darstellt. Trotz dieser Einschränkung stimmen die Werte für die Stabilitätskonstante der Nickel-Pektin-Bindung K_{NiP} gut überein.

Tabelle 3.6: Aus den mittleren Affinitätskonstanten $K_{m,NiP}$ abgeschätzte Stabilitätskonstante für die Metallbindung K_{NiP} , $K_{m,H} = 10^{3.96} M^{-1}$.

pH	$\log(K_{m,NiP}/M^{-1})$	$\log(K_{NiP}/M^{-1})$
7	4.1 ± 0.1	4.1
6	4.1 ± 0.1	4.1
5	3.9 ± 0.1	4.0
4	3.8 ± 0.1	4.1

Um zu überprüfen, wie viele Protonen bei der Titration von Pektin mit Nickelionen freigesetzt werden, wird ein drittes Experiment durchgeführt. Bei pH = 4.0 wird eine definierte Menge an Nickelionen zu einer Pektin-Lösung gegeben und durch Zugabe von 0.1 M Natronlauge der ursprüngliche pH-Wert wieder eingestellt. Der Quotient $n(H^+)_{\text{frei}}/n(Ni^{2+})_{\text{zu}}$ gibt an, wie viele Protonen pro zugegebener Nickelionen freigesetzt werden. Das Ergebnis ist in Abbildung (3.17) dargestellt.

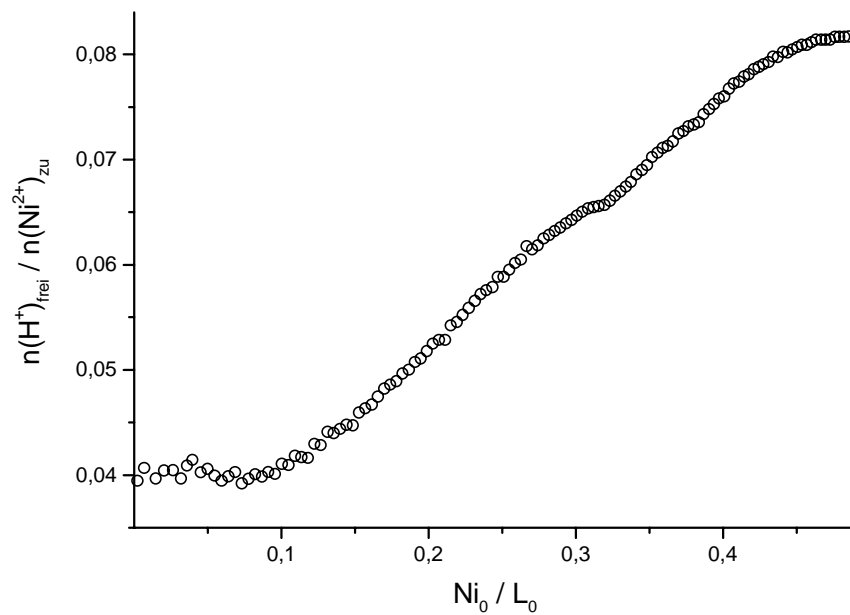


Abb. 3.17: Quotient aus freigesetzten Protonen und zugegebenen Nickelionen $n(H^+)_{\text{frei}}/n(Ni^{2+})_{\text{zu}}$ als Funktion der Nickeleinwaagekonzentration Ni_0 ; $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $pH = 4.0 \pm 0.02$.

Bis zu einem Einwaageverhältnis von $Ni_0/L_0 \approx 0.1$ ist der Quotient aus freigesetzten Protonen und zugegebenen Nickelionen annähernd konstant. Vergleichbare Werte sind bei der Zugabe von anderen Metallionen, wie zum Beispiel Cadmium oder Kupfer, gefunden worden^[54]. Folglich werden die Nickelionen bei einem genügend großem Überschuß an deprotonierten Carboxylatgruppen fast ausschließlich von den deprotonierten Gruppen komplexiert. Der deutlich erkennbarer Anstieg bei größeren Nickeleinwaagekonzentrationen weist darauf hin, dass bei diesen Konzentrationen zusätzlich Carboxylgruppen deprotoniert werden müssen, um weitere Nickelionen binden zu können. Das heißt auch, dass diese Untersuchungen bei genügend großen Nickelkonzentrationen Reaktionsschema III bestätigen. Desweiteren muß berücksichtigt werden, dass Protonen aufgrund von Konformationsänderungen und Gelierungsprozessen ebenfalls in diesen Konzentrationsbereichen freigesetzt werden können.

3.2.3 Messungen in Abhängigkeit von der Inertsalzkonzentration

Die Komplexierung von Pektin wird ebenso wie die Protonierung durch die Anwesenheit einwertiger Kationen beeinflusst. Um die Abhängigkeit quantitativ erfassen zu können, werden bei konstantem pH-Wert Pektinlösungen mit Nickelnitratlösungen titriert, wobei die Inertsalzkonzentration im Bereich von $KCl_0 = 0.01\text{ M}$ bis 0.1 M variiert wird. Darüber hinaus werden Spektren einer Nickel-Pektin-Lösung in Gegenwart von Murexid bei verschiedenen Kaliumchloridkonzentrationen aufgenommen. Sämtliche dazugehörigen Messwerte sind im Anhang A2 tabelliert. Analog zur pH-Abhängigkeit wird auch hier der Messbereich durch beginnende Gelierungsprozesse begrenzt.

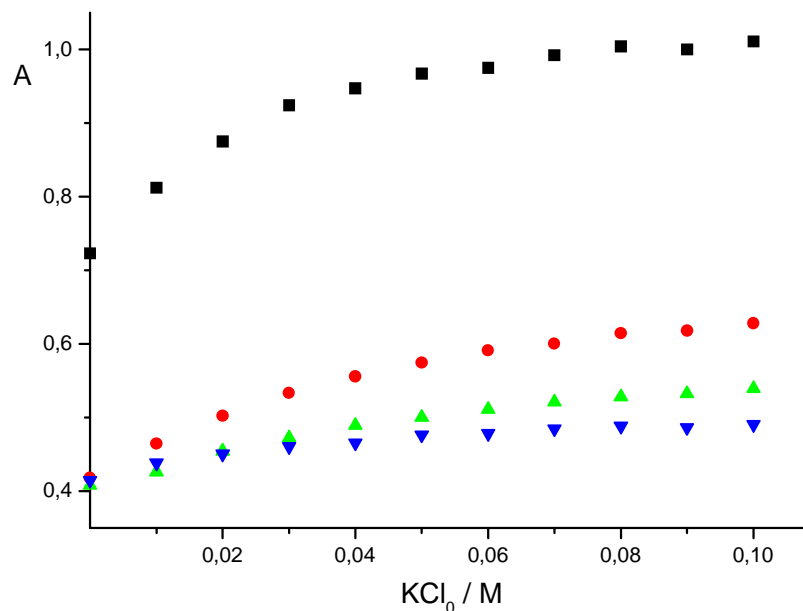


Abb. 3.18: Absorption einer Nickel-Pektin-Lösung bei verschiedenen pH-Werten in Abhängigkeit von der KCl-Konzentration: pH = 7 (■), pH = 6 (●), pH = 5 (▲), pH = 4 (▼); $L_0 = 4.1\text{ mM}$, $Ni_0 = 0.75\text{ mM}$, $Mu_0 = 0.07\text{ mM}$, $\lambda = 458\text{ nm}$.

In Abbildung (3.18) sind die Absorptionswerte bei $\lambda = 458\text{ nm}$ (Adsorptionsmaximum des Nickel-Murexid-Komplexes) einer Nickel-Pektin-Lösung in Abhängigkeit von der Kaliumchloridkonzentration für verschiedene pH-Werte aufgetragen. Es zeigt sich, dass sowohl die Absorptionswerte als auch dessen Änderungen bei pH = 7 im Vergleich zu den anderen Messreihen deutlich größer sind. Innerhalb einer Messreihe werden die Absorptionswerte zunächst mit zunehmender Kaliumchloridkonzentration größer und bleiben im Rahmen der Messgenauigkeit ab etwa $KCl_0 = 0.05\text{ M}$ konstant. Bei pH = 4 sind die Änderungen mit maximal 15 % im Vergleich zum

Anfangswert am geringsten. Bei konstanter Nickelionenkonzentration werden folglich mit zunehmender Inertsalzkonzentration weniger Nickelionen vom Pektin gebunden, bis ein Minimum erreicht wird. In der Literatur wird dieser Effekt als antikooperatives Verhalten bezeichnet, eine Eigenschaft, die für sehr viele Polyelektrolyte charakteristisch ist^[55].

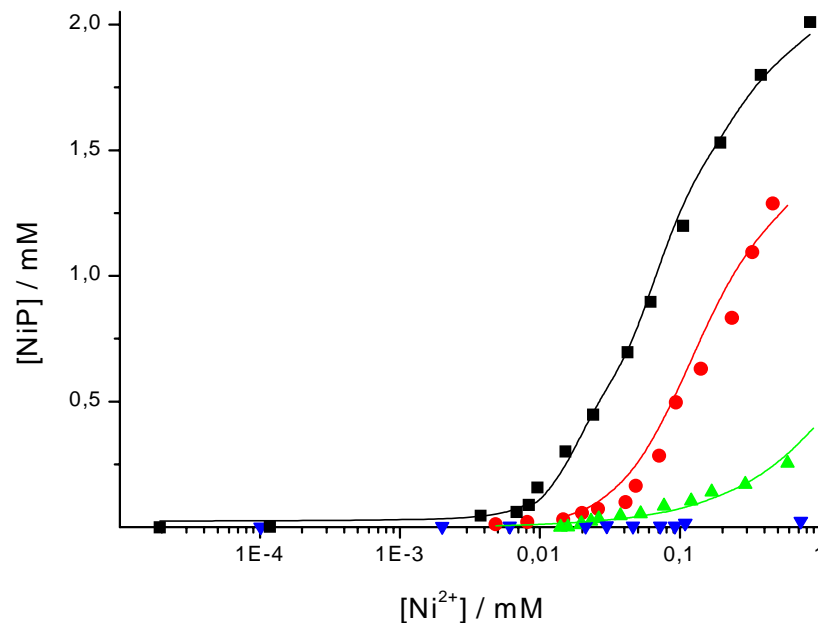


Abb. 3.19: Auftragung der gebundenen Nickelionen $[\text{NiP}]$ gegen die freie Nickelionenkonzentration $[\text{Ni}^{2+}]$ bei verschiedenen Inertsalzkonzentrationen: ohne KCl (\blacksquare), $\text{KCl}_0 = 0.01 \text{ M}$ (\bullet), $\text{KCl}_0 = 0.05 \text{ M}$ (\blacktriangle), $\text{KCl}_0 = 0.1 \text{ M}$ (\blacktriangledown); $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $\text{Mu}_0 = 0.07 \text{ mM}$, $\text{pH} = 7$. Die Kurven wurden nach Gleichung (3.38) berechnet.

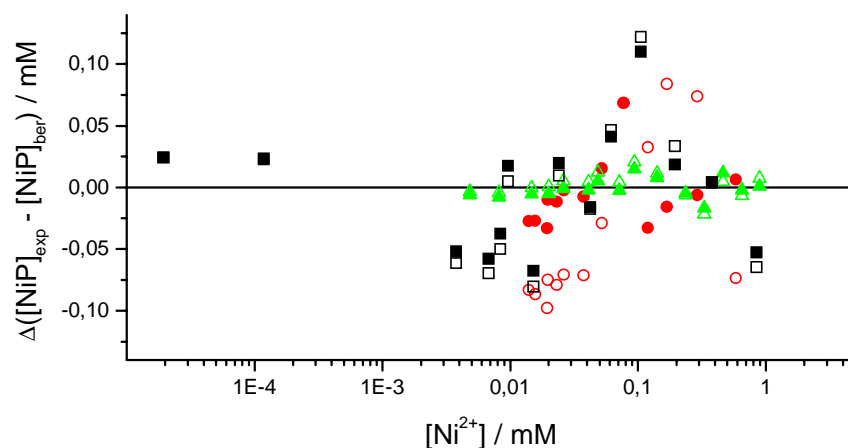


Abb. 3.20: Differenz von den experimentellen und den nach Langmuir-Freundlich berechneten Daten $\Delta([\text{NiP}]_{\text{exp}} - [\text{NiP}]_{\text{ber}})$ bei verschiedenen Inertsalzkonzentrationen: ohne KCl (\blacksquare), $\text{KCl}_0 = 0.01 \text{ M}$ (\bullet), $\text{KCl}_0 = 0.05 \text{ M}$ (\blacktriangle); $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $\text{Mu}_0 = 0.07 \text{ mM}$, $\text{pH} = 7$. Die offenen Symbole kennzeichnen die Abweichungen von einer Langmuir-Anpassung.

Es zeigt sich, dass in Gegenwart von Kaliumionen die Anzahl der maximalen Bindungsstellen mit steigender Kaliumionenkonzentration abnimmt. Grund dafür ist die konkurrierende Bindung der einwertigen Kationen um die Carboxylatgruppen. Die Ausbildung einer elektrostatischen Doppelschicht bei genügend großen Inertsalzkonzentrationen führt zu einer Herabsetzung der Wechselwirkungen zwischen Nickelionen und die am Pektin gebundenen Carboxylatgruppen. Bei einer Inertsalzkonzentration von $KCl_0 = 0.1 \text{ M}$ ist der Überschuß an Kaliumionen derart groß, dass im Rahmen der Messgenauigkeit keine Komplexierung der Nickelionen vom Pektin beobachtet wird. Die experimentellen Werte werden analog zur pH-Wert-Abhängigkeit an eine Langmuir- und an eine Langmuir-Freundlich-Isotherme angepaßt, um die Ergebnisse besser vergleichen und diskutieren zu können. Die einzelnen Anpassungsparameter werden in Tabelle 3.7 zusammengefaßt. Analog zur Protonierung nimmt die mittlere Stabilitätskonstante $K_{m,NiP}$ und die Konzentration an maximalen Bindungsstellen mit zunehmender Inertsalzkonzentration ab.

Tabelle 3.7: Ergebnisse der Langmuir-Freundlich- und Langmuir-Anpassungen ($b = 1$) für verschiedene KCl-Konzentrationen; $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $Mu_0 = 0.07 \text{ mM}$, $pH = 7$.

KCl_0/M	$\log (K_{m,NiP}/M^{-1})$	b	$[NiP]_{max}/mM$	$[NiP]_{max}/L_0$
-	4.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1	2.1 ± 0.2	0.51
	4.0 ± 0.1	1	2.2 ± 0.2	0.54
0.01	3.9 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.9 ± 0.2	0.46
	3.5 ± 0.1	1	2.0 ± 0.2	0.49
0.05	3.1 ± 0.1	0.8 ± 0.1	1.2 ± 0.2	0.29
	2.9 ± 0.1	1	0.9 ± 0.2	0.22

Der Einfluß wird besonders deutlich, wenn der Belegungsgrad Θ_{Ni} (definiert als Quotient aus gebundenen Nickelionen $[NiP]$ und Gesamtkonzentration an Bindungsstellen L_0) gegen das Einwaageverhältnis von Nickelionen zur Gesamtcaboxylgruppenkonzentration Ni_0/L_0 aufgetragen wird. Die Geraden beschreiben den Fall, dass die zugegebenen Nickelionen von jeweils zwei Carboxylgruppen der Pektinkette gebunden werden.

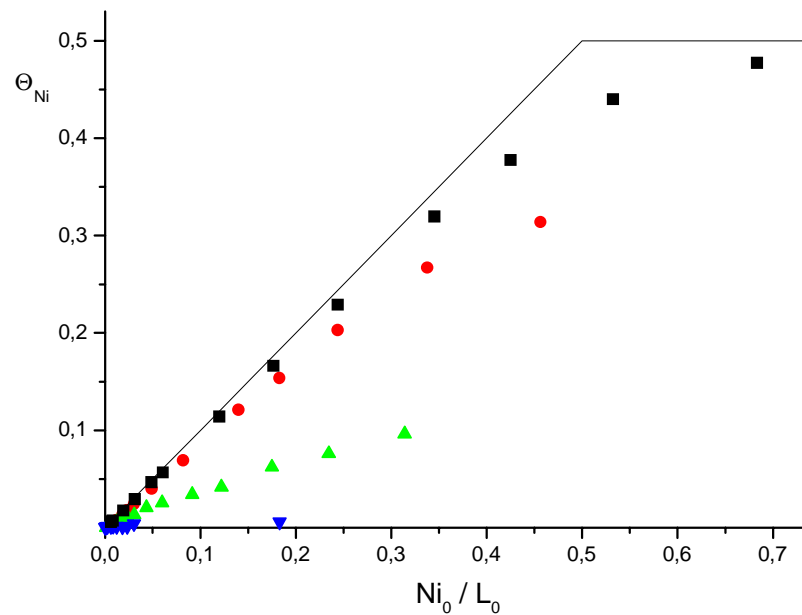


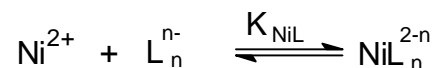
Abb. 3.21: Auftragung des Belegungsgrades Θ_{Ni} gegen das Einwaageverhältnis von Nickelionen zur Gesamtcarboxylgruppenkonzentration Ni_0/L_0 bei verschiedenen Inertsalzkonzentrationen: ohne KCl (■), $KCl_0 = 0.01$ M (●), $KCl_0 = 0.05$ M (▲), $KCl_0 = 0.1$ M (▼); $L_0 = 4.1$ mM, $Mu_0 = 0.07$ mM, pH = 7. Die Geraden beschreiben den Fall, dass die zugegebenen Nickelionen von jeweils zwei Carboxylgruppen der Pektinkette gebunden werden.

In 0.01 molarer Kaliumchloridlösung und bei sehr kleinen Nickeleinwaagekonzentrationen ist die Wechselwirkung zwischen Nickelionen und Carboxylatgruppen annähernd genauso stark wie ohne Zusatz von Inertsalz. Erst bei größeren Nickelkonzentrationen ist der Einfluß der einwertigen Ionen deutlich erkennbar. Bei der dritten Messreihe ($KCl_0 = 0.05$ M) dominieren die Wechselwirkungen zwischen Kaliumionen und Carboxylatgruppen derart, dass letztlich nur etwa ein Drittel der Carboxylatgruppen mit Nickelionen belegt werden kann.

3.3 Kalorimetrische Bestimmung der Bindungskonstanten und Bestimmung der molaren Standard-Bindungsenthalpie

Bei der isothermalen Titrationskalorimetrie können die thermodynamischen Bindungsparameter einer Komplexierungsreaktion bestimmt werden. Somit erhält man mit Hilfe dieser Technik bei der Titration einer Pektinlösung mit Nickelnitrat die molare Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_r H_{\text{NiL}}^0$ und -entropie $\Delta_r S_{\text{NiL}}^0$ für das System Nickel – Pektin. Gleichzeitig wird überprüft, inwieweit die Ergebnisse der photometrischen Untersuchungen zur Bestimmung der Komplexierungskonstante K_{NiL} mit Murexid als Metallindikator (siehe Kapitel (3.2)) bezüglich Größe der Stabilitätskonstante und des stöchiometrischen Faktors n mit denen der kalorimetrischen Untersuchungen übereinstimmen.

Für die Auswertung dieser Messungen wird entsprechend dem Langmuir-Ansatz vorausgesetzt, dass es sich um identische, voneinander unabhängige Bindungsstellen handelt^[56]. Weiterhin geht man analog zu den photometrischen Messungen davon aus, dass mehrere Carboxylgruppen eine Bindungseinheit L_n^{n-} darstellen und die Reaktion durch das folgende Reaktionsschema IV beschrieben wird:



Reaktionsschema IV: Komplexierungsgleichgewicht zwischen Nickelionen und Pektin für jede Bindungseinheit L_n^{n-} .

Der Belegungsgrad des Polymers Θ_{NiL} wird als Quotient aus Konzentration an gebildetem Komplex $[\text{NiL}_n^{2-n}]$, multipliziert mit dem stöchiometrischen Faktor n , und der Carboxylgruppeneinwaagekonzentration L_0 definiert (Gleichung (3.45)). Daraus ergibt sich für die Komplexierungskonstante K_{NiL} der einzelnen Bindungseinheit Gleichung (3.46). Für die Mengenbilanz über Ligand- und Nickeleinwaagekonzentration ergeben sich Gleichung (3.47) bzw. Gleichung (3.48):

$$\Theta_{\text{NiL}} = \frac{n \cdot [\text{NiL}_n^{2-n}]}{L_0} \quad (3.45)$$

$$K_{\text{NiL}} = \frac{[\text{NiL}_n^{2-n}]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [L_n^{n-}]} = \frac{\Theta_{\text{NiL}}}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot (1 - \Theta_{\text{NiL}})} \quad (3.46)$$

$$\text{Ni}_0 = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiL}_n^{2-n}] \quad (3.47)$$

$$L_0 = n \cdot [L_n^{n-}] + n \cdot [\text{NiL}_n^{2-n}] \quad (3.48)$$

Wird die nach der Gleichgewichtskonzentration des gebildeten Komplexes $[\text{NiL}_n^{2-n}]$ aufgelöste Gleichung (3.45) und die nach der freien Nickelgleichgewichtskonzentration $[\text{Ni}^{2+}]$ aufgelöste Gleichung (3.46) in Gleichung (3.47) eingesetzt, ergibt sich die quadratische Gleichung (3.49):

$$\Theta_{\text{NiL}}^2 - \Theta_{\text{NiL}} \cdot \left(1 + \frac{n \cdot \text{Ni}_0}{L_0} + \frac{n}{L_0 \cdot K_{\text{NiL}}} \right) + \frac{n \cdot \text{Ni}_0}{L_0} = 0 \quad (3.49)$$

Die physikalisch sinnvolle Lösung dieser Gleichung ist:

$$\Theta_{\text{NiL}} = \frac{n \cdot [\text{NiL}_n^{2-n}]}{L_0} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{n \cdot \text{Ni}_0}{L_0} + \frac{n}{L_0 K_{\text{NiL}}} \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \left(1 + \frac{n \cdot \text{Ni}_0}{L_0} + \frac{n}{L_0 K_{\text{NiL}}} \right)^2 - \frac{n \cdot \text{Ni}_0}{L_0}} \quad (3.50)$$

Experimentell wird jedoch für jeden Titrationsschritt die Wärmemenge δq pro zugegebener Stoffmenge an Nickelnitrat $\delta n(\text{Ni})$ bestimmt. Folglich wird für die Auswertung der Messreihen der Quotient $d[\text{NiL}_n^{2-n}]/d\text{Ni}_0$ in Form von Gleichung (3.51) benötigt:

$$\frac{d[\text{NiL}_n^{2-n}]}{d\text{Ni}_0} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{\frac{\text{Ni}_0}{L_0} + \frac{1}{L_0 K_{\text{NiL}}} - \frac{1}{n}}{\sqrt{\left(\frac{\text{Ni}_0}{L_0} \right)^2 + 2 \cdot \frac{\text{Ni}_0}{L_0} \left(\frac{1}{L_0 K_{\text{NiL}}} - \frac{1}{n} \right) + \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{L_0 K_{\text{NiL}}} \right)^2}} \quad (3.51)$$

Die Wärmemenge δq , die bei jedem Titrationsschritt vom System abgegeben bzw. aufgenommen wird, entspricht dem Produkt aus molarer Reaktionsenthalpie des Komplexes $\Delta_r H_{\text{NiL}}$ und Stoffmenge des gebildeten Komplexes $\delta n(\text{NiL}_n^{2-n})$ ^[57]:

$$\delta q = \Delta_r H_{\text{NiL}} \cdot \delta n(\text{NiL}_n^{2-n}) = \Delta_r H_{\text{NiL}} \cdot V \cdot \delta [\text{NiL}_n^{2-n}] \quad (3.52)$$

wobei V das Zellvolumen der Messzelle ist.

Für die bei der Reaktion freigesetzte bzw. aufgenommene Wärmemenge δq bei Änderung der Nickeleinwaagekonzentration δNi_0 , ergibt sich Gleichung (3.53):

$$\frac{\delta q}{\delta \text{Ni}_0} = \frac{dq}{d\text{Ni}_0} = \Delta_r H_{\text{NiL}} \cdot V \cdot \frac{d[\text{NiL}_n^{2-n}]}{d\text{Ni}_0} \quad (3.53)$$

Nach Einsetzen von Gleichung (3.51) in Gleichung (3.53) erhält man:

$$\frac{dq}{dn(\text{Ni}^{2+})_0} = \frac{\Delta_r H_{\text{NiL}}}{2} \left(1 - \frac{\frac{\text{Ni}_0}{L_0} + \frac{1}{L_0 K_{\text{NiL}}} - \frac{1}{n}}{\sqrt{\left(\frac{\text{Ni}_0}{L_0} \right)^2 + 2 \cdot \frac{\text{Ni}_0}{L_0} \left(\frac{1}{L_0 K_{\text{NiL}}} - \frac{1}{n} \right) + \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{L_0 K_{\text{NiL}}} \right)^2}} \right) \quad (3.54)$$

Die Auftragung der experimentell bestimmten Wärmemenge in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an Nickelnitrat gegen das Stoffmengenverhältnis Ni_0/L_0 entsprechend Gleichung (3.54) führt zu den in Abbildung (3.23) dargestellten Kurven.

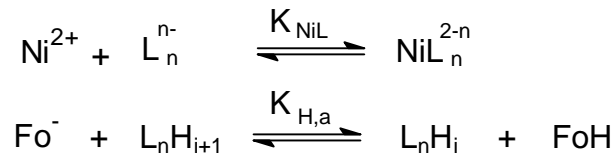
Die Parameter n , $\Delta_r H_{\text{NiL}}^0$ und K_{NiL} [58] in Gleichung (3.54) werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme angepaßt, wobei angenommen wird, dass die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_r H_{\text{NiL}}$ konstant ist, und damit der molaren Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_r H_{\text{NiL}}^0$ entspricht:

$$\Delta_r H_{\text{NiL}} = \text{const} = \Delta_r H_{\text{NiL}}^0 \quad (3.55)$$

Die molare Standard-Reaktionsentropie $\Delta_r S_{\text{NiL}}^0$ der Reaktion kann aus den angepaßten Parametern gemäß Gleichung (3.56) berechnet werden:

$$-RT \ln K_{\text{NiL}} = \Delta_r G_{\text{NiL}}^0 = \Delta_r H_{\text{NiL}}^0 - T \Delta_r S_{\text{NiL}}^0 \quad (3.56)$$

Um die Messreihen bei $\text{pH} = 4$ auswerten zu können, muss das Modell erweitert werden, denn bei diesem pH -Wert liegen die Carboxylgruppen zu etwa 40 % in protonierter Form vor. Folglich müssen für die Auswertung zwei voneinander unabhängige Bindungsstellen, L^- und LH , als Reaktionspartner für Nickelionen und der Zusatz von Natriumformiat (NaFo) als Puffer berücksichtigt werden. Dieses erweiterte Modell führt zu Reaktionsschema V.



Reaktionsschema V: Komplexierungsgleichgewichte zwischen Nickelionen und Pektin bei $\text{pH} = 4$, unter der Voraussetzung, dass sowohl protonierte Carboxylatgruppen $L_n H_n$ auch deprotonierte Gruppen L_n^{n-} als Bindungsstellen fungieren.

Analog zu dem zuvor beschriebenen Modell können die beiden Stabilitätskonstanten K_{NiL} und K_H für jede einzelne Bindungseinheit definiert werden:

$$K_{\text{NiL}} = \frac{[\text{NiL}_n^{2-n}]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [L_n^{n-}]} \quad (3.57)$$

$$K_{H,a} = \frac{[L_n H_i^{i-n}] \cdot [H^+]}{[L_n H_{i+1}]} \quad (3.58)$$

Die Mengenbilanzen über Nickel- und Ligandeneinwaagekonzentration Ni_0 bzw. L_0 sind durch Gleichung (3.59) und (3.60) definiert:

$$Ni_0 = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiL}_n^{2-n}] \quad (3.59)$$

$$L_0 = n \cdot [L_n^{n-}] + n \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{[H^+]}{K_{H,a}} \right)^i \cdot [L_n^{n-}] + n \cdot [\text{NiL}_n^{2-n}] \quad (3.60)$$

bzw.:

$$L_0 = n \cdot [L_n^{n-}] \cdot \gamma_H + n \cdot [\text{NiL}_n^{2-n}] \quad (3.60a)$$

mit:

$$\gamma_H = 1 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{[H^+]}{K_{H,a}} \right)^i \quad (3.61)$$

Einsetzen von Gleichung (3.57), (3.58), (3.60) und (3.61) in Gleichung (3.59) liefert folgenden Ausdruck für die Nickeleinwaagekonzentration Ni_0 :

$$Ni_0 = [Ni^{2+}] + \frac{L_0 \cdot K_{NiL} \cdot [Ni^{2+}]}{n \cdot \gamma_H + n \cdot K_{NiL} \cdot [Ni^{2+}]} \quad (3.62)$$

Wird Gleichung (3.62) nach der freien Nickelionenkonzentration $[Ni^{2+}]$ aufgelöst, erhält man analog zum zuvor diskutierten Modell, bei dem nur deprotonierte Carboxylgruppen vorliegen, eine quadratische Gleichung (3.63):

$$[Ni^{2+}]^2 + \left(\frac{\gamma_H}{K_{NiL}} + \frac{L_0}{n} - Ni_0 \right) \cdot [Ni^{2+}] - \frac{\gamma_H \cdot Ni_0}{K_{NiL}} = 0 \quad (3.63)$$

Folglich wird die Konzentration an gebildetem Komplex $[NiL_n^{2-n}]$ nach Gleichung (3.64) berechnet:

$$[NiL_n^{2-n}] = Ni_0 - [Ni^{2+}] = Ni_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\gamma_H}{K_{NiL}} + \frac{L_0}{n} - Ni_0 \right) + \sqrt{\left(\frac{\gamma_H}{K_{NiL}} + \frac{L_0}{n} - Ni_0 \right)^2 + \frac{\gamma_H \cdot Ni_0}{K_{NiL}}} \quad (3.64)$$

Die bei der Reaktion freigesetzte bzw. aufgenommene Wärmemenge bei Änderung der Nickeleinwaagekonzentration δNi_0 wird, wie bei dem ersten Modell, nach Gleichung (3.53) definiert:

$$\frac{\delta q}{\delta Ni_0} = \frac{dq}{dNi_0} = \Delta_r H_{NiL} \cdot V \cdot \frac{d[NiL_n^{2-n}]}{dNi_0} \quad (3.53)$$

mit:

$$\frac{d[NiL_n^{2-n}]}{dNi_0} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\frac{1}{n} - \frac{\gamma_H}{K_{NiL} \cdot L_0} - \frac{Ni_0}{L_0}}{\sqrt{\left(\frac{Ni_0}{L_0} \right)^2 + \frac{2 \cdot Ni_0}{L_0} \cdot \left(\frac{\gamma_H}{L_0 \cdot K_{NiL}} - \frac{1}{n} \right) + \left(\frac{1}{n} + \frac{\gamma_H}{K_{NiL} \cdot L_0} \right)^2}} \quad (3.65)$$

Das heißt, die Anpassung der experimentell bestimmten Wärmemengen in Abhängigkeit von der Nickeleinwaagestoffmenge $dq/dn(Ni^{2+})_0$ nach Gleichung (3.53) liefert auch bei diesem Modell Werte für die Bindungsparameter n , K_{NiL} , $K_{H,a}$ und für die molare Reaktionsenthalpie $\Delta_r H_{NiL}$ bzw. $\Delta_r H_{H,a}$.

3.3.1 Kalorimetrische Titrationen und Ergebnisse

Um das Komplexierungsverhalten von Pektin mit Nickelionen mit der Mikrokalorimetrie zu untersuchen, wird bei konstantem pH-Wert 1 ml einer Pektinlösung der Konzentration $c = 0.5 \text{ g/l}$ in der Messzelle vorgelegt und mit einer Nickelnitratlösung ($\text{Ni}_0 = 10 \text{ mM}$) gleichen pH-Werts durch Zugabe von etwa 30 einzelnen $8\mu\text{l}$ -Zugaben titriert. Die nach Zugabe einer Nickelmenge frei werdenden bzw. aufgenommenen Wärmemengen werden in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Als Beispiel ist in Abbildung (3.22) ein Originaldatensatz für eine vollständige kalorimetrische Titration dargestellt. Dabei wird die Heiz- bzw. Kühlleistung als Funktion der Zeit aufgetragen. Die zunächst positiven, und damit endothermen, Wärmeänderungen nehmen kontinuierlich ab bis keine weitere Bindung der Nickelionen am Pektin mehr stattfindet. Die dennoch zu beobachtenden frei werdenden Wärmemengen sind auf die Verdünnung der Nickel-Stammlösung zurückzuführen. Folglich sollten sie bei jeder gleichgroßen Zugabe auch etwa gleich groß sein. Diese Verdünnungswärme wird vor der Auswertung korrigiert, der Originaldatensatz sowie sämtliche Konzentrationsangaben der einzelnen Messreihen sind im Anhang A3 tabelliert.

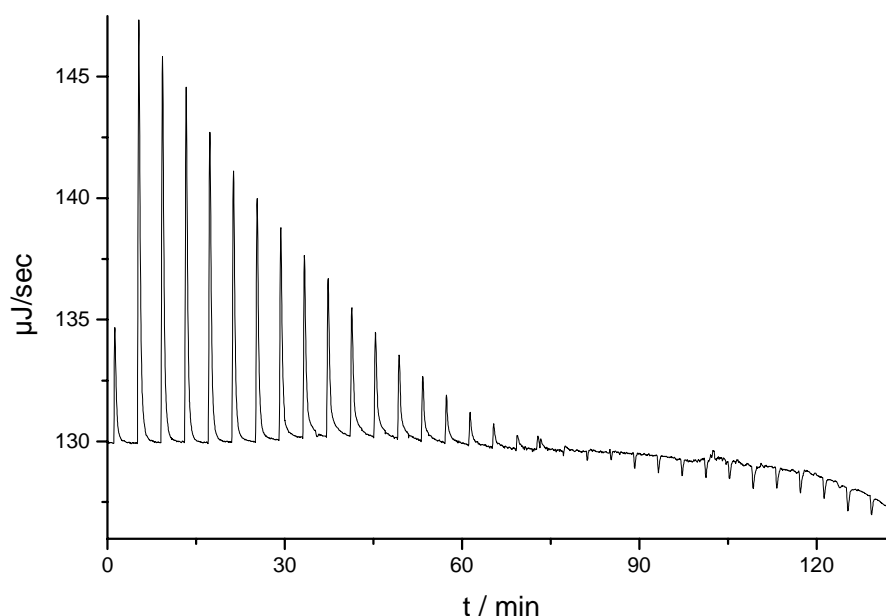


Abb. 3.22: Auftragung der jeweils frei werdenden bzw. aufgenommenen Wärmemengen gegen die Zeit für die Titration einer Pektinlösung ($c = 0.5 \text{ g/l}$) mit einer 10 mM Nickelnitratlösung bei $\text{pH} = 7$ ($\text{PIPES}_0 = 2 \text{ mM}$).

Um aus dieser Titrationskurve die Bindungskonstanten und thermodynamischen Parameter zu bestimmen, werden die Originaldaten für jede Zugabe über die Zeit integriert. Wird der sich daraus ergebende Quotient $\delta q / \delta n(\text{Ni}^{2+})_0 \approx dq / dn(\text{Ni}^{2+})_0$ gegen das molare Verhältnis der beiden Reaktanden Ni_0 / L_0 aufgetragen, ergibt sich der in Abbildung (3.23) dargestellte Verlauf der Messpunkte für die verschiedenen pH-Werte. Die Anpassung der experimentellen Daten an Gleichung (3.54) bzw. (3.65) liefert die thermodynamischen Parameter, die in Tabelle 3.8 zusammengefaßt sind. Die beiden deutlich erkennbaren Plateaus der sigmoiden Kurven entsprechen zum einen dem großen Pektinüberschuss zu Beginn der Titration und zum anderen dem Sättigungszustand von Pektin durch Nickelionen gegen Ende der Messung. Somit konvergiert die Kurve gegen null, wenn keine weiteren Nickelionen mehr gebunden werden können. Der zweite Grenzwert, bei sehr kleinen Nickeleinwaagekonzentrationen, entspricht der Bindungsenthalpie. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass die berechnete Bindungsenthalpie der Änderung der Enthalpie des gesamten Systems entspricht. Dadurch werden Beiträge aufgrund der Bildung von nichtkovalenten Bindungen zwischen den Polymerketten ebenso wie aufgrund von Konformationsänderungen eingeschlossen.

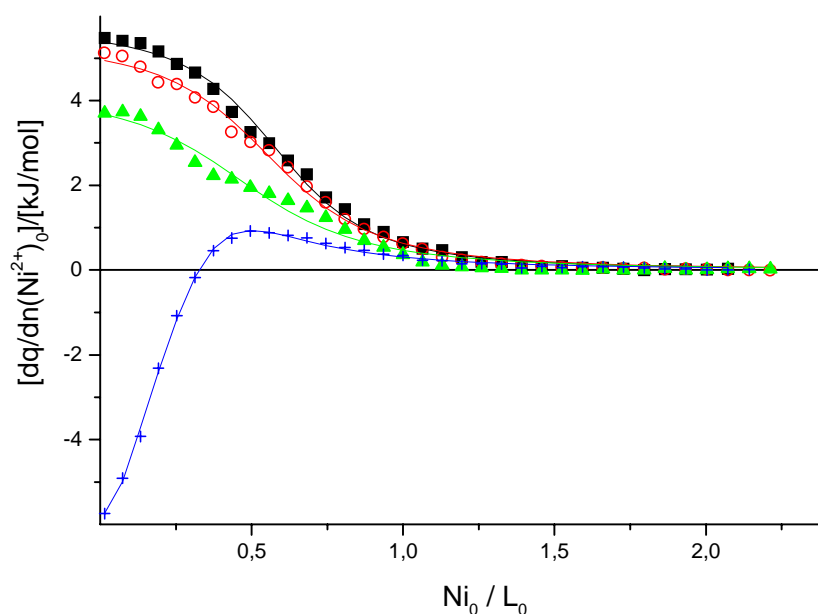


Abb. 3.23: Auftragung der aufgenommenen bzw. freigesetzten Wärmemengen pro zugegebenen Nickelionen $dq/dn(\text{Ni}^{2+})_0$ gegen das molare Verhältnis der Einwaagekonzentrationen Ni_0 / L_0 für vier verschiedene pH-Werte: pH = 7 (■), pH = 6 (○), pH = 5 (▲) und pH = 4 (+); $L_0 = 1 \text{ mM}$, $\text{Ni}_0 = 10 \text{ mM}$, $[\text{Puffer}]_0 = 2 \text{ mM}$. Die Kurven sind nach Gleichung (3.54) bzw. (3.65) mit den in Tabelle 3.8 aufgeführten Parametern berechnet worden.

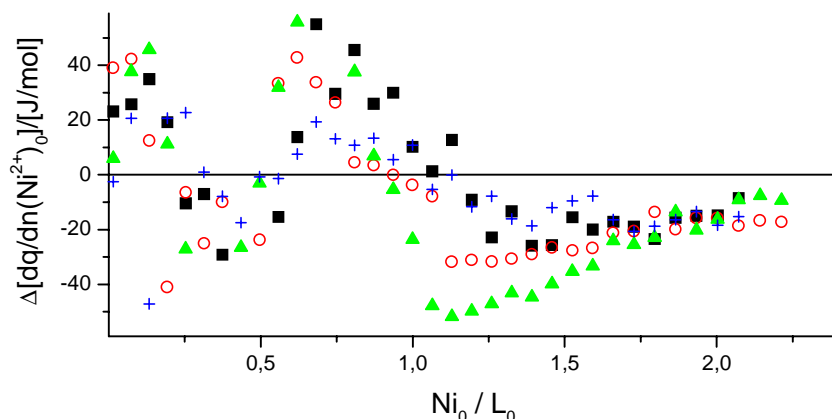
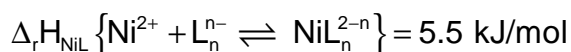


Abb. 3.24: Differenz zwischen gemessenen und berechneten Werten $\Delta[dq/dn(Ni^{2+})_0]$ aus Abbildung (3.23) gegen das Stoffmengenverhältnis Ni_0/L_0 für vier verschiedene pH-Werte: pH = 7 (■), pH = 6 (○), pH = 5 (▲) und pH = 4 (+).

Bei pH = 7 und pH = 6, wo nahezu alle Carboxylgruppen deprotoniert vorliegen, ergeben sich sehr ähnliche Kurvenverläufe: die als Grenzwert ablesbare molare Reaktionsenthalpie $\Delta_r H_{NiL}$ ist für beide Messreihen im Rahmen der Fehlergenauigkeit gleich groß und beträgt etwa 5.5 kJ/mol. Folglich kann als Ergebnis diese Reaktionsenthalpie der Komplexbildung von deprotonierten Carboxylgruppen mit Nickelionen (siehe Reaktionsschema IV) zugeordnet werden:



Die geringfügigen Abweichungen bei pH = 6 können durch den Anteil von 3 % an protonierten Carboxylgruppen erklärt werden (siehe unten). Der stöchiometrische Faktor n , der sich aus der Position des Wendepunktes ergibt, nimmt im Bereich zwischen pH = 7 und pH = 5 einen Wert von etwa 2 ein. Das heißt, Pektin ist bereits vollständig an Nickelionen gesättigt, wenn die Hälfte aller Carboxylgruppen mit Nickelionen belegt sind. Die nach diesem Modell berechneten Stabilitätskonstanten K_{NiL} liegen im Bereich von $\log(K_{NiL}/M^{-1}) = 4.4$ bis 4.0 und nehmen mit zunehmender Protonenkonzentration ab (Tabelle 3.8).

Bei einem pH-Wert von pH = 5 ist der sigmoide Charakter deutlich schwächer ausgeprägt, und entsprechend wird ein kleinerer Anfangswert erreicht. Die bei pH = 5 insgesamt größeren und stärker systematischen Abweichungen der experimentellen Werte von der berechneten Kurve sind auf den nicht mehr zu vernachlässigenden Anteil der protonierten Carboxylgruppen von 8 % zurückzuführen. Diese können nach erfolgter Deprotonierung ebenfalls als Bindungsstellen fungieren.

Zusammenfassend betrachtet können dennoch alle drei Messreihen in guter Näherung mit dem Modell beschrieben werden, in dem ein Nickelion mit jeweils zwei deprotonierten Carboxylgruppen als Bindungseinheit gemäß Reaktionsschema IV reagiert.

Ein völlig anderer Kurvenverlauf ergibt sich, wenn die kalorimetrische Titration bei $\text{pH} = 4$ durchgeführt wird. Die experimentellen Daten können mit dem einfachen Modell nicht mehr angepaßt werden, da bei $\text{pH} = 4$ etwa 40 % der Carboxylgruppen protoniert vorliegen, während es beispielsweise bei $\text{pH} = 6$ nur 3 % sind. Unter diesen Voraussetzungen, kann zur quantitativen Auswertung nur ein Modell herangezogen werden, das die Protonenübertragung auf die Pufferanionen gemäß Reaktionsschema V (Seite 49) berücksichtigt. Ab einem Stoffmengenverhältnis von etwa 0.5 verläuft die Kurve parallel zu den bisherigen Graphiken, und wird folglich der Reaktion einer deprotonierten Carboxylgruppeneinheit mit einem Nickelion gemäß Reaktionsschema IV zugeordnet. Der bei sehr kleinen Stoffmengenverhältnissen ablesbare Anfangswert wird gemäß Reaktionsschema V der Protonenübertragung zugeordnet. Es wird deutlich, dass durch die Bindung eines Protons an ein Formiat eine viel größere Wärmemenge freigesetzt wird als bei einer Bindung an eine Carboxylgruppe des Pektins. Das heißt, das Proton wird vom Formiat viel fester gebunden. Da bei $\text{pH} = 4$ nur 40 % der Carboxylgruppen protoniert sind, kann daraus für ein vollständig protoniertes Polymer folgende Reaktionsenthalpie für die Deprotonierung berechnet werden:

$$\Delta_r H_{\text{H,a}} \{ \text{Fo}^- + \text{L}_n \text{H}_{i+1} \rightleftharpoons \text{L}_n \text{H}_i + \text{FoH} \} = -13 \text{ kJ/mol}$$

Aus diesen beiden experimentell bestimmten Reaktionsenthalpien für die Reaktion von Nickelionen mit einer vollständig deprotonierten Polymerkette bei $\text{pH} = 7$ ($\Delta_r H_{\text{NiL}}$) bzw. mit einer vollständig protonierten Polymerkette bei etwa $\text{pH} = 2$ ($\Delta_r H_{\text{H,a}}$), können die Reaktionsenthalpien bei $\text{pH} = 6$, $\text{pH} = 5$ und $\text{pH} = 4$ bei bekanntem Protonierungsgrad wie folgt berechnet werden:

$$\Delta_r H (\text{pH} = 6) = 0.97 \cdot \Delta_r H_{\text{NiL}} + 0.03 \cdot \Delta_r H_{\text{H,a}} = 5.0 \text{ kJ/mol} \quad (\Delta_r H_{\text{exp}} (\text{pH} = 6) = 5.1 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta_r H (\text{pH} = 5) = 0.92 \cdot \Delta_r H_{\text{NiL}} + 0.08 \cdot \Delta_r H_{\text{H,a}} = 4.1 \text{ kJ/mol} \quad (\Delta_r H_{\text{exp}} (\text{pH} = 5) = 4.2 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta_r H (\text{pH} = 4) = 0.60 \cdot \Delta_r H_{\text{NiL}} + 0.40 \cdot \Delta_r H_{\text{H,a}} = -1.9 \text{ kJ/mol} \quad (\Delta_r H_{\text{exp}} (\text{pH} = 4) = -1.9 \text{ kJ/mol})$$

Die berechneten Werte stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Reaktionsenthalpien überein. Der Vergleich der ermittelten Parameter zeigt, dass die Tendenz, dass mit abnehmenden pH-Wert sowohl die Bindungskonstante als auch die molare Reaktionsenthalpie abnehmen, bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 4$ am stärksten ausgeprägt ist. Der stöchiometrische Faktor n kann, bedingt durch den Einfluß der protonierten Gruppen, nur qualitativ mit den anderen Messreihen verglichen werden: bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 4$ besteht demnach die reagierende Bindungseinheit im Mittel aus 8 Carboxylatgruppen L_8^{8-} . Dies kann neben der konkurrierenden Bindung der Protonen nur auf sterische Gründe zurückgeführt werden.

Dennoch fällt bei der Betrachtung der Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Werten in Abbildung (3.24) auf, dass selbst das erweiterte Modell zu systematischen Abweichungen führt und damit immer noch zu ungenau ist.

Tabelle 3.8: Bindungsparameter für das System Nickel/Pektin in Abhängigkeit vom pH-Wert (K_{NiL} , $\Delta_r H_{\text{NiL}}^0$, $\Delta_r S_{\text{NiL}}^0$ und n); $L_0 = 1 \text{ mM}$, $\text{Ni}_0 = 10 \text{ mM}$, $[\text{Puffer}]_0 = 2 \text{ mM}$.

pH	n	$\log(K_{\text{NiL}}/\text{M}^{-1})$	$\Delta_r H_{\text{NiL}}^0 / (\text{kJ/mol})$	$\Delta_r S_{\text{NiL}}^0 / (\text{J/mol}\cdot\text{K})$
4	7.7 ± 0.3	4.0 ± 0.1	-1.8 ± 0.5	82 ± 5
5	1.8 ± 0.3	4.0 ± 0.1	4.2 ± 0.5	95 ± 5
6	1.6 ± 0.3	4.2 ± 0.1	5.1 ± 0.5	115 ± 5
7	1.6 ± 0.3	4.3 ± 0.1	5.5 ± 0.5	123 ± 5

Zusätzlich werden Titrationsen mit Kaliumionen und Magnesiumionen durchgeführt, um mehr Information über das Komplexierungsverhalten von Pektin gegenüber ein- und zweiwertigen Ionen zu erhalten, die ebenfalls als Nährsalze fungieren und im Xylemsaft enthalten sind. Dazu wird eine Pektinlösung der Einwaagekonzentration $c = 2 \text{ g/l}$ mit Magnesiumchlorid ($[\text{MgCl}_2]_0 = 40 \text{ mM}$) bzw. Kaliumchlorid ($\text{KCl}_0 = 40 \text{ mM}$) bei $\text{pH} = 4$ titriert und mit der Nickeltitration unter genau den gleichen Bedingungen verglichen.

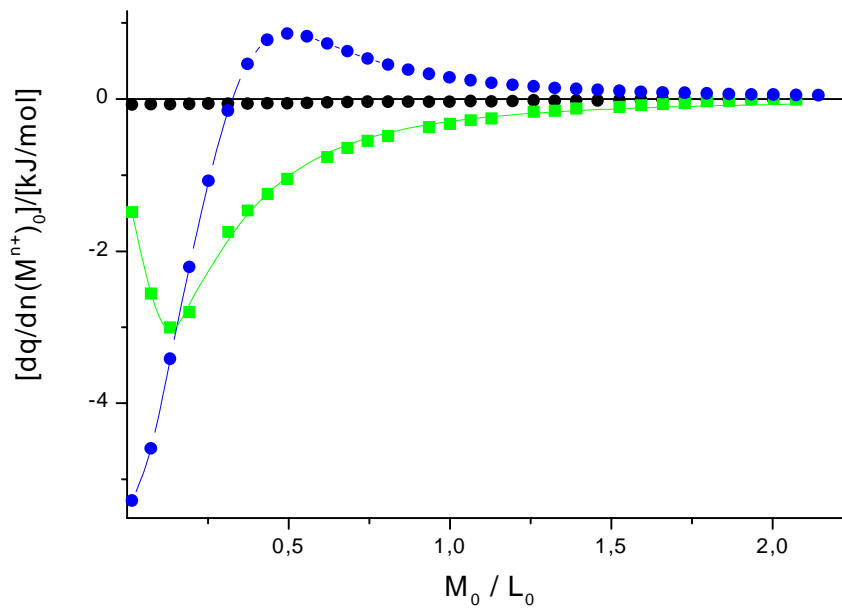


Abb. 3.25: Ergebnis der kalorimetrischen Titration einer Pektinlösung mit verschiedenen Metall-salzen bei pH = 4: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (●), MgCl_2 (■), KCl (●); $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $M_0 = 40 \text{ mM}$, $[\text{Puffer}] = 2 \text{ mM}$. Die Kurven sind nach Gleichung (3.65) mit den in Tabelle 3.9 aufgeführten Parametern berechnet worden.

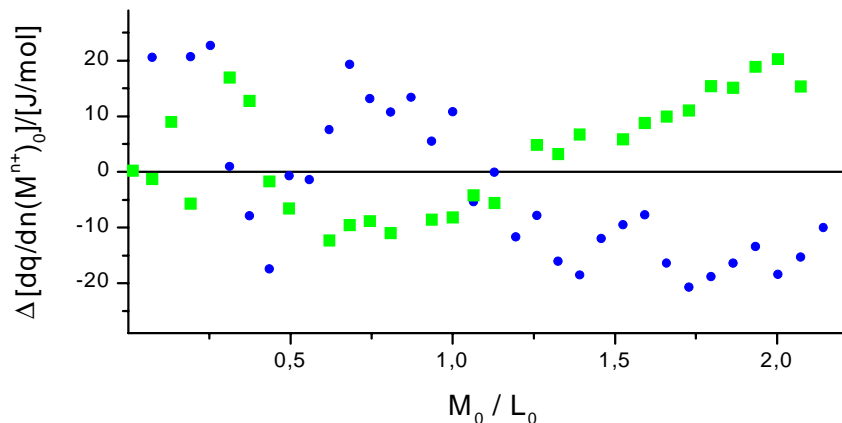


Abb. 3.26: Differenz zwischen gemessenen und berechneten Werten $\Delta[\text{dq}/\text{dn}(\text{Ni}^{2+})_0]$ aus Abbildung (3.25) gegen das Stoffmengenverhältnis M_0/L_0 für die Metallsalze $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (●) und MgCl_2 (■).

Die in Abbildung (3.25) dargestellten Messergebnisse zeigen, dass ein- und zweiwertige Metallionen völlig unterschiedlich mit Pektin reagieren: während bei der Titration mit Kaliumionen nur ein Verdünnungseffekt zu beobachten ist, weisen die Kurvenverläufe der zweiwertigen Metallionen auf eine deutlich stärker ausgeprägte Wechselwirkung hin. Das heißt, die Wechselwirkungen gegenüber Kaliumionen sind derart schwach ausgeprägt, dass nicht einmal Protonen am Pektin verdrängt werden

können. Beim Vergleich der beiden zweiwertigen Kationen fällt auf, dass bei jeder Magnesiumzugabe Wärme freigesetzt wird. Diese Beobachtung weist einerseits darauf hin, dass Magnesiumionen Protonen von der Pektinkette verdrängen können. Andererseits deutet sich dadurch an, dass die zu einer Komplexierung führenden bindenden Wechselwirkungen an Carboxylatgruppen von Magnesiumionen im Vergleich zu Nickelionen wesentlich kleiner sind. Bei der Nickeltitration wird nur bis zu einem Einwaageverhältnis von etwa $Ni_0/L_0 \approx 0.3$ Wärme aufgrund der Protonenübertragung freigesetzt. Bei weiterer Nickelzugabe dominieren die positiven Wärmeänderungen, die auf die Komplexierung von Nickelionen mit Pektin zurückzuführen sind.

Da diese Messungen bei $pH = 4$ durchgeführt wurden, wird für die Berechnung der Stabilitätskonstanten K_{ML} , der stöchiometrischen Faktoren n und der molaren Reaktionsenthalpie $\Delta_r H_{ML}^0$ bzw. –entropie $\Delta_r S_{ML}^0$ das Modell gemäß Reaktionsschema V zugrunde gelegt. Die Ergebnisse der Anpassungen von Gleichung (3.65) an die experimentellen Daten werden in Tabelle 3.9 zusammengefaßt.

Tabelle 3.9: Bindungsparameter (K_{ML} , $\Delta_r H_{ML}^0$, $\Delta_r S_{ML}^0$ und n bzw. m) für die kalorimetrische Titration von Pektin mit $Ni(NO_3)_2$ bzw. $MgCl_2$, $L_0 = 4$ mM, $M_0 = 40$ mM, $[Puffer]_0 = 2$ mM.

M^{n+}	n	$\log(K_{ML}/M^{-1})$	$\Delta_r H_{ML}^0 / (kJ/mol)$	$\Delta_r S_{ML}^0 / (J/mol \cdot K)$
Ni^{2+}	7.7 ± 0.3	4.01 ± 0.05	1.8 ± 0.5	82 ± 5
Mg^{2+}	4.8 ± 0.3	3.14 ± 0.05	-7.8 ± 0.5	33 ± 5

Beim Vergleich der beiden zweiwertigen Metallionen zeigt sich, dass der stöchiometrische Faktor n für beide deutlich größer als zwei ist. Folglich müssen bei einem pH -Wert von $pH = 4$ größere Bindungseinheiten für die Auswertung herangezogen werden. Die Bindungskonstante für das System Magnesium/deprotonierte Carboxylgruppen ist deutlich kleiner als die für das System Nickel/Pektin. Das heißt, die Wechselwirkung von Magnesiumionen mit Pektin ist mit der isothermalen Titrationskalorimetrie nachweisbar, aber deutlich schwächer ausgeprägt als die der Nickelionen. Den Werten nach beschränkt sie die zu beobachtende Reaktion auf die Protonenübertragung gemäß Reaktionsschema V.

4 VISKOSITÄTSMESSUNGEN

Die bei den Viskositätsmessungen zu beobachteten Anomalien sind auf intra- und intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Teilen derselben Polymerkette, zwischen verschiedenen Polymerketten sowie zwischen zugesetzten Gegenionen und Polymerkette und den zum Teil dadurch bedingten Konformationsänderungen der Pektinkette zurückzuführen^[59]. Insbesondere kann die in Gegenwart zweiwertiger Kationen ausgeprägte Neigung zur Aggregatbildung bzw. zu Gelierungsprozessen durch Kettenassoziation erklärt werden^[60]. So konnte gezeigt werden, dass bereits in 0.5 bis 1.5 %igen Pektinlösungen supramolekulare Aggregate entstehen^[61]. Um diesen Effekt bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Pektinprobe nachzuweisen und um die Bedingungen, bei denen eine derartige Aggregatbildung während der Komplexierung von Nickelionen stattfindet, genauer zu verstehen, wird das viskose Verhalten von Pektin in Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration, pH-Wert und Anwesenheit von Gegenionen untersucht. Die dazugehörigen Viskositäten sind im Anhang A4 tabelliert.

Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen werden durch die Berechnung von relativer η_{rel} , spezifischer η_{spez} bzw. reduzierter Viskosität η_{red} präsentiert. Die relative Viskosität ist gemäß Gleichung (4.1) definiert als Verhältnis der Viskosität der Lösung η und des Lösungsmittels η_0 ^[62]

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (4.1)$$

Für die spezifische Viskosität η_{spez} ergibt sich:

$$\eta_{\text{spez}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (4.2)$$

Die reduzierte Viskosität η_{red} ist definiert als Quotient aus spezifischer Viskosität η_{spez} und Polymerkonzentration c :

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{spez}}}{c} \quad (4.3)$$

Mit der Näherung, dass die Dichte der Lösung d und des Lösungsmittels d_0 gleich groß sind, kann die relative Viskosität direkt mit einem Ostwaldschen Viskosimeter aus den Durchlaufzeiten des Lösungsmittels t_0 und der Polymerlösung t bestimmt

werden. Folglich erhält man für die relative bzw. spezifische Viskosität die Gleichungen (4.4) und (4.5):

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{t \cdot d}{t_0 \cdot d_0} \quad (4.4)$$

$$\eta_{\text{spez}} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (4.5)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit der spez. Viskosität wird diskutiert, indem ein dimensionsloser Parameter $[\eta]$ eingeführt wird, der das vom Polymer ausgefüllte Volumen berücksichtigt und damit indirekt Informationen über Größe und Form der Struktur liefert^[63]. Dieser als intrinsische Viskosität bezeichnete Parameter kann nur bei sehr kleinen Polymerkonzentrationen c bestimmt werden, indem der Grenzwert der reduzierten Viskosität η_{red} bei unendlicher Verdünnung gebildet wird^{[64],[65]}.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{\text{red}}) = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{\text{spez}} / c) \quad (4.6)$$

Wird die reduzierte Viskosität η_{red} gegen die Polymerkonzentration c aufgetragen, ergibt sich nach der empirisch gefundenen Huggins-Gleichung^[66] (Gleichung (4.7)) ein linearer Zusammenhang und der Grenzwert $[\eta]$ als Ordinatenabschnitt durch Extrapolation gegen $c = 0$. Alternativ kann die intrinsische Viskosität $[\eta]$ mit Hilfe der ebenfalls empirisch gefundenen Schultz-Blaschke-Gleichung^[67] (Gleichung (4.8)), die das gleiche Ergebnis liefert, bestimmt werden.

$$\eta_{\text{spez}} / c = [\eta] + k_1 [\eta]^2 c \quad (4.7)$$

$$\eta_{\text{spez}} / c = [\eta] + k_2 [\eta]^2 \eta_{\text{spez}} \quad (4.8)$$

Es werden beide Extrapolationen gleichzeitig benutzt, um den Wert der intrinsischen Viskosität mit einer größeren Genauigkeit abschätzen zu können. Die beiden Koeffizienten k_1 bzw. k_2 charakterisieren den Einfluß molekularer Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel auf die Viskosität. So konnte gezeigt werden, dass bei einem zunehmendem k_1 -Wert die Starrheit der Polymerkette verstärkt wird bzw. die Energie der intermolekularen Wechselwirkungen erhöht ist^[68].

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität η kann mit Hilfe der Waldenschen Regel diskutiert werden. Nach dieser verhält sich die Viskosität η umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizient D (Gleichung (4.9)). Weiterhin ist die Temperaturabhängigkeit für den Diffusionskoeffizienten gemäß Gleichung (4.10) bekannt. Die Kombi-

nation der beiden Gleichungen führt zum Arrhenius-Ausdruck der Viskosität (Gleichung (4.11))^[69]:

$$D \propto 1/\eta \quad (4.9)$$

$$D = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.10)$$

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.11)$$

$$\ln(\eta) = \ln A + \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.11a)$$

Hierbei ist E_a die mindestens benötigte Aktivierungsenergie, die einem Molekül zugeführt werden muß, um sich an den anderen umgebenen Molekülen vorbeibewegen zu können. Die dazu benötigten Viskositäten η werden nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz (Gleichung (4.12)) berechnet.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi \cdot \Delta p \cdot r^4}{8 \cdot l \cdot \eta} \quad (4.12)$$

V ist das Volumen der durchströmenden Flüssigkeit, Δp die Druckdifferenz zwischen beiden Enden des Rohres mit der Länge l und dem Radius r , p_0 der Druck, bei dem das Volumen gemessen wird und t ist die benötigte Durchlaufzeit.

4.1 Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Der Einfluß der Temperatur auf die Viskosität der Pektinlösungen wird bei 6 verschiedenen Temperaturen zwischen 15 und 40 °C und zwei Pektinlösungen mit unterschiedlicher Nickeleinwaagekonzentration ($Ni_0 = 0.4$ mM bzw. $Ni_0 = 1.4$ mM) untersucht. Die Pektineinwaagekonzentration beträgt 2 g/l. Dies entspricht einer Gesamtkonzentration an Carboxylgruppen von $L_0 = 4.1$ mM. Die Messreihen erfolgen bei $pH^* = 4.00$ (eingestellt durch Zugabe von 1 M Salzsäure bzw. Natronlauge) und konstanter Ionenstärke von $I = 0.01$ M.

Abbildung (4.1) zeigt, dass die aus den Durchlaufzeiten berechneten Viskositäten bei einer Nickeleinwaagekonzentration von $Ni_0 = 1.4$ mM über den gesamten Temperaturbereich größer sind als bei einer von $Ni_0 = 0.4$ mM. Darüber hinaus wird anhand der Auftragung deutlich, dass die Viskosität erwartungsgemäß mit zunehmender

Temperatur abnimmt. Die lineare Regression nach Gleichung (4.11a) ergibt aus der jeweiligen Steigung den Wert für die Aktivierungsenergie des viskosen Flusses:

$$E_a = 13.3 \text{ kJ/mol} \quad \text{für } Ni_0 = 0.4 \text{ mM}$$

$$E_a = 6.7 \text{ kJ/mol} \quad \text{für } Ni_0 = 1.4 \text{ mM}$$

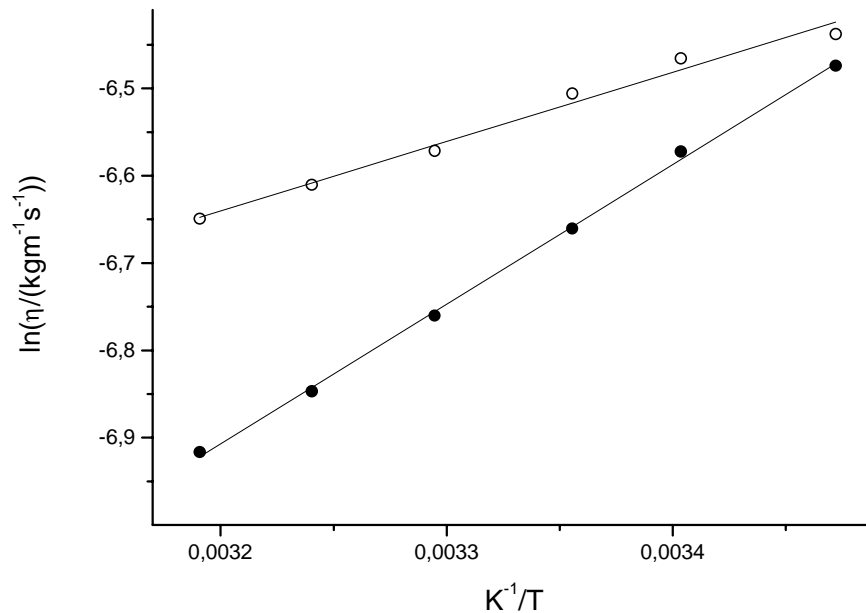


Abb. 4.1: Natürliche Logarithmus der Viskosität η gegen die reziproke absolute Temperatur T^{-1} für zwei verschiedene Nickel-Pektin-Lösungen: $Ni_0 = 0.4 \text{ mM}$ (●) bzw. $Ni_0 = 1.4 \text{ mM}$ (○); Pektineinwaagekonzentration $c = 2 \text{ g/l}$, $I = 0.01 \text{ M}$ und $pH = 4$. Die Geraden werden nach Gleichung (4.11a) berechnet.

Die Tendenz, dass in Gegenwart höherer Nickelionenkonzentration die Aktivierungsenergie des viskosen Flusses geringer ist, stimmt mit einer Studie überein, in der anstelle von Nickelionen Calciumionen eingesetzt werden^[70]. Desweiteren bestätigt dieses Ergebnis die Annahme, dass Konformations- und Ketten-Ketten-Wechselwirkungen bei den untersuchten Nickelionenkonzentrationen völlig unterschiedlich sind.

4.2 Viskositäten bei variabler Pektinkonzentration

Der Einfluß der Pektinkonzentration auf die Viskosität wird bei $pH = 4$ und in Gegenwart einer Nickeleinwaagekonzentration von $Ni_0 = 0.4 \text{ mM}$ untersucht. Abbildung (4.2) zeigt exemplarisch die Bestimmung der intrinsischen Viskosität nach der Huggins-Gleichung (4.7) durch Auftragen von η_{red} gegen die Pektineinwaagekonzentration c .

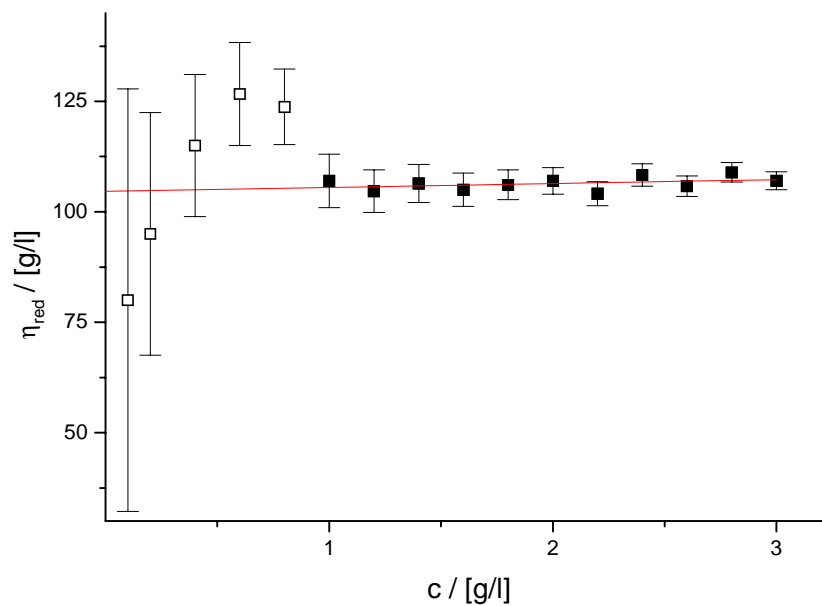


Abb. 4.2: Reduzierte Viskosität η_{red} in Abhängigkeit von der Pektineinwaagekonzentration c in Gegenwart von $Ni_0 = 0.4$ mM, $pH = 4$. Die lineare Regression und Extrapolation zur Bestimmung der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ nach der Huggins-Gleichung (4.7) bezieht sich nur auf schwarz eingezeichneten Messpunkte (■).

Im Idealfall ist die reduzierte Viskosität unabhängig von der Pektineinwaagekonzentration. Dies wird näherungsweise im Bereich von $c = 1.2$ bis 3.0 g/l erreicht, wo im Kurvenverlauf ein breites, für lineare Polymere charakteristisches Plateau zu erkennen ist^[71]. Bei sehr kleinen Pektinkonzentrationen nimmt die reduzierte Viskosität zunächst zu und ab einem Wert von $c = 0.6$ g/l (was einer Gesamtcaboxylgruppenkonzentration von $L_0 = 1$ mM entspricht) bis zum Erreichen des Plateau wieder ab. Dieses Phänomen wird in der Literatur als elektroviskoser Effekt bezeichnet^[71]. Es ist auf die dominierenden intramolekularen Abstoßungskräfte in jedem Knäuel gegenüber den intermolekularen Abstoßungskräfte zwischen den Knäulen zurückzuführen. Sie verursachen eine Streckung des Moleküls und bewirken damit eine Erhöhung der reduzierten Viskosität. Ist die Pektinkonzentration groß genug, nimmt die reduzierte Viskosität aufgrund der Anwesenheit der Nickelionen und dadurch bedingten günstigen Wechselwirkungen wieder ab. Jedoch wird bei Betrachtung der Fehler in Abbildung (4.2) deutlich, dass dieser Effekt erkennbar, aber im Rahmen der Messgenauigkeit nicht diskutierbar ist. Für die Bestimmung der intrinsischen Viskosität werden nur die schwarz eingezeichneten Messpunkte herangezogen. Aus der Huggins-Gleichung (4.7) resultiert für die intrinsische Viskosität ein Wert von $[\eta] = 101$ ml/g als Maß für das vom Polymer ausge-

füllte Volumen. Diese stimmen genau mit Ergebnissen der Anpassung nach der Schultz-Blaschke-Gleichung (4.8) überein, bei der ebenfalls eine intrinsische Viskosität von $[\eta] = 101 \text{ ml/g}$ berechnet wird.

Um weitere Informationen über die Struktur und Konformation des Polymers zu erhalten, wird in Abbildung (4.3) die spezifische Viskosität in Abhängigkeit von der Pektineinwaagekonzentration aufgetragen.

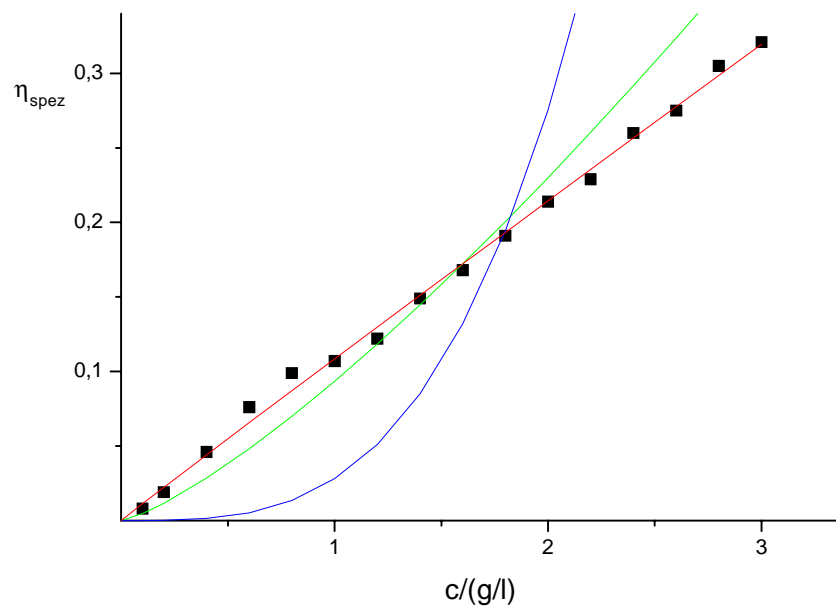


Abb. 4.3: Spez. Viskosität η_{spez} in Abhängigkeit von der Pektineinwaagekonzentration c in Gegenwart von $\text{Ni}_0 = 0.4 \text{ mM}$ und $\text{pH} = 4$ (■). Die grüne Kurve stellt eine simulierte $c^{1.3}$ -Abhängigkeit dar, die blaue eine $c^{3.3}$ -Abhängigkeit und die rote ist das Ergebnis einer Anpassung an eine Exponentialfunktion, bei der sowohl der präexponentielle Faktor als auch der Exponent frei wählbar sind.

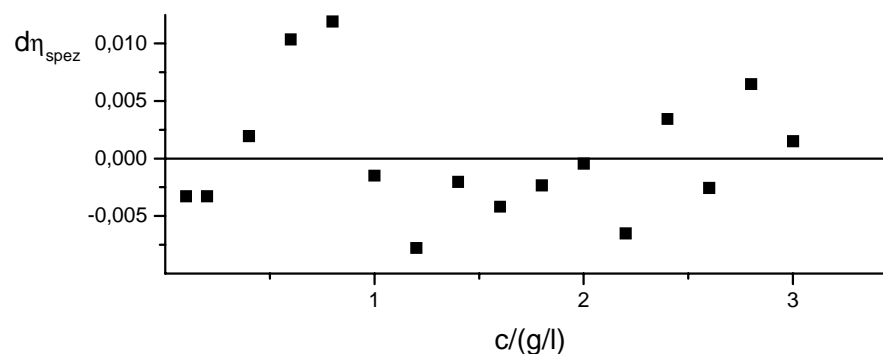


Abb. 4.4: Abweichungen der spezifischen Viskositäten η_{spez} von den berechneten Werten für die rot eingezeichnete Kurve in Abbildung (4.3); $\text{Ni}_0 = 0.4 \text{ mM}$ und $\text{pH} = 4$.

Anhand der Graphik (4.3) wird deutlich, dass die Änderung der Viskosität in Abhängigkeit von der Pektinkonzentration in Form einer Exponentialfunktion beschrieben werden kann. Der Übergang von einer verdünnten Lösung, die durch eine völlig unabhängige Bewegung der einzelnen Knäule gekennzeichnet ist, zu einer Lösung, in der Bereiche mit in sich verstrickten Polymerketten existieren, ist mit einer deutlichen Änderung der spezifischen Viskosität verbunden. Bei Konzentrationen unterhalb von Kettenüberlagerungen und Verstrickungen ist die spezifische Viskosität η_{spez} annähernd proportional zu $c^{1.3}$. Das heißt, wenn die Pektinkonzentration verdoppelt wird, erhöht sich die spezifische Viskosität um den Faktor 2.5. Bei höheren Pektinkonzentrationen und ausgeprägteren Verstrickungen nimmt die Viskosität mit steigender Pektinkonzentration stärker, etwa proportional zu $c^{3.3}$, zu. Der Übergang selbst findet statt, wenn das Produkt aus Pektinkonzentration und intrinsischer Viskosität $c \cdot [\eta] \approx 4$ beträgt^[72]. Bei einer ermittelten intrinsischen Viskosität von etwa 0.1 l/g und einer maximalen Pektineinwaagekonzentration von 3 g/l kann somit für die gesamte Messreihe davon ausgegangen werden, dass immer verdünnte Lösungen vorliegen, in denen sich die Polymerketten völlig unabhängig voneinander bewegen können. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn der Exponent der Potenzfunktion den Wert eins hat, so dass sich eine lineare Abhängigkeit ergibt (rote Kuve). Betrachtet man die dazugehörigen Abweichungen in Abbildung (4.4), können die anfänglich größeren Abweichungen analog zu Abbildung (4.2) auf den elektroviskosen Effekt zurückgeführt werden.

4.3 Viskositäten bei variablem pH-Wert

Von einer konstanten Pektin-Stammlösung der Konzentration $c = 2$ g/l ausgehend, werden durch Zugabe von 1 M Natronlauge bzw. 1 M Salzsäure verschiedene pH-Werte eingestellt und die spezifischen Viskositäten bestimmt. Gleichzeitig werden Messungen in Gegenwart von Salzen durchgeführt, um mehr Information über den Einfluß ein- und zweiwertiger Ionen auf die Viskosität der Pektinlösung zu erhalten. Messungen unterhalb von $\text{pH} = 2$ sind nicht möglich, da sich unter diesen Bedingungen unlösliche Komplexe bilden.

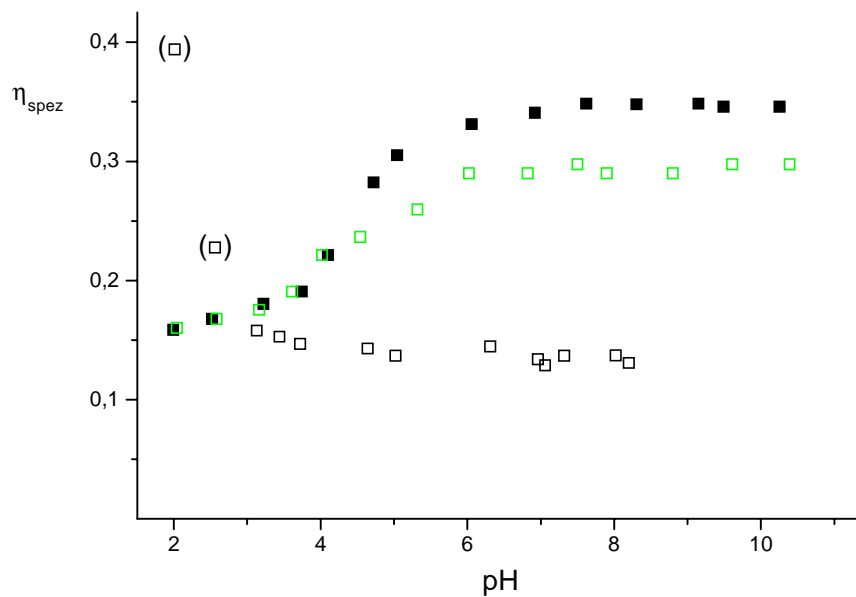


Abb. 4.5: Spezifische Viskosität η_{spez} in Abhängigkeit vom pH-Wert für einer Pektinlösung der Einwaagekonzentration $c = 2 \text{ g/l}$ (■); in Gegenwart von $\text{Ni}_0 = 0.6 \text{ mM}$ (□) bzw. in Gegenwart von $\text{KCl}_0 = 0.1 \text{ M}$ (□).

Die spezifische Viskosität einer Pektinlösung der Einwaagekonzentration $c = 2 \text{ g/l}$ nimmt mit steigendem pH-Wert zu. Die Änderung der Viskosität ist bei $\text{pH} = 4.5$ am größten und erreicht ab etwa $\text{pH} = 6.5$ einen konstanten Endwert. Eine pH-Wert-Erhöhung hat durch die Deprotonierung der Carboxylgruppen ein elektrisches Aufladen der Polymerkette zur Folge. Aufgrund dieser elektrostatischen Abstoßungen der negativen Ladungen untereinander kommt es zu einer Auffaltung der Struktur bis hin zu einem langen Zylinder. Diese sogenannte „Stäbchen“-Lösung, die bei der vollständig ionisierten Form des Pektin angenommen wird, hat eine höhere Viskosität als die „Knäuel“-Lösung. Bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 6.5$ liegen etwa 97 % der gesamten Carboxylgruppen in deprotonierter Form vor. Somit zeigt sich anhand dieser Auftragung, dass Pektin unter diesen Bedingungen gestreckt vorliegt. Die starke Abhängigkeit der Viskosität vom Protonierungsgrad der Polymerkette wird noch deutlicher, wenn die spezifische Viskosität gegen den Protonierungsgrad Θ_{LH} , aufgetragen wird (Abbildung (4.6)).

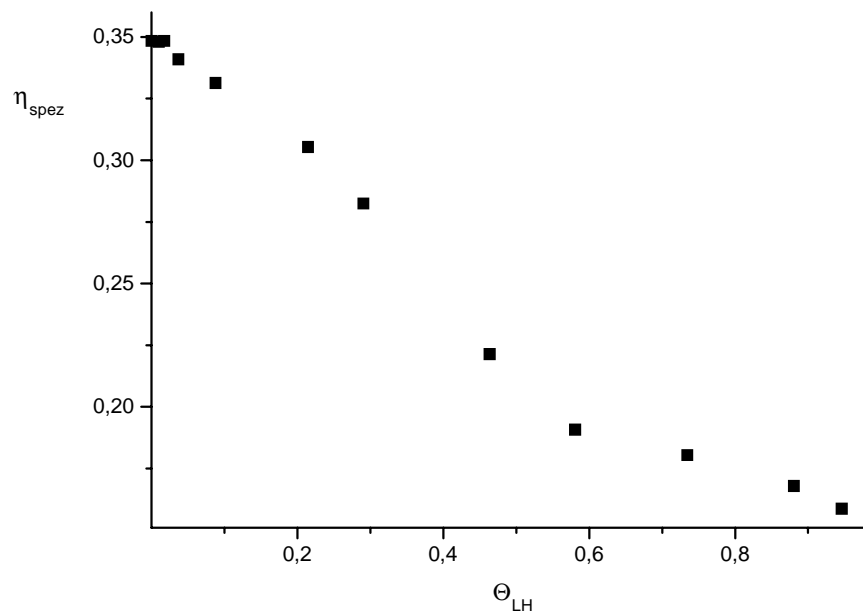


Abb. 4.6: Spezifische Viskosität η_{spez} in Abhängigkeit vom Protonierungsgrad Θ_{LH} für eine Pektinlösung der Einwaagekonzentration $c = 2 \text{ g/l}$.

Ein sehr ähnlicher Kurvenverlauf wird in Abbildung (4.5) beobachtet, wenn die Lösung neben Pektin Nickelnitrat der Konzentration $Ni_0 = 0.6 \text{ mM}$ enthält. Während die beiden Messreihen bis zum Wendepunkt übereinstimmen, zeigen sich ab $\text{pH} = 5$ deutliche Unterschiede: die spezifische Viskositäten der reinen Pektinlösung sind bis zum Erreichen des Plateaus bei etwa $\text{pH} = 6.5$ um annähernd 15 % größer als die des Nickel-Pektin-Systems. Dieser Effekt ist auf die Komplexierung der Nickelionen von deprotonierten Carboxylgruppen der Pektinkette zurückzuführen. Neben deprotonierten Carboxylgruppen existieren dann auch positiv geladene NiL_n -Spezies, die die Ladungsdichte am Polymer reduzieren können, so dass insgesamt eine kompaktere Form eingenommen werden kann.

Ein völlig anderer Kurvenverlauf ergibt sich, wenn eine wässrige Pektinlösung 0.1 M Kaliumchlorid enthält: die spezifische Viskosität ist bei $\text{pH} = 2$ am größten, nimmt mit zunehmenden pH-Wert bis etwa $\text{pH} = 4.2$ ab und bleibt dann im Rahmen der Messgenauigkeit konstant bei $\eta_{spez} = 0.13 \pm 0.01$. Der Kurvenverlauf spiegelt die ausgeprägte Ladungsabschirmung entlang der Kette durch die im Überschuss vorliegenden Gegenionen wieder. Dies führt zum Ausgleich der elektrostatischen Abstoßung der Ladungen. Folglich wird hier, im Gegensatz zu den bei den beiden anderen Messreihen festgestellte Tendenz zum Ausbilden einer völlig gestreckten Form, die Knäuelform bevorzugt. Die Abschirmung durch einfache Elektrolyten kann

im Idealfall so stark sein, dass Pektin die Eigenschaften eines neutralen Polymers besitzt. Dies zeigt sich darin, dass die Viskositäten einer Pektinlösung bei $\text{pH} = 2$ (dort liegen die gesamten Carboxylgruppen in protonierter Form vor) und einer Lösung, die neben Pektin 0.1 M Kaliumchlorid enthält, übereinstimmen.

Zusammengefaßt kann festgehalten werden, dass die Viskosität von Pektinlösungen durch den pH-Wert beeinflusst wird. Der dadurch bedingte intramolekulare Konformationsübergang von der Knäuel- zur viskoserer Stäbchenform kann mit zunehmenden pH-Wert auf die Zunahme der Ladungsdichte entlang der Polymerkette zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu bewirkt die Anwesenheit der Metallionen, im Vergleich zur reinen Pektinlösung, eine Reduzierung der Ladungsdichte und damit ebenfalls eine Reduzierung der Viskosität.

4.4 Einfluß der verschiedenen Metallionen

Nickelnitrat, Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid werden in zahlreichen Konzentrationen zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ M und 0.1 M zu einer 2 g/l Pektinlösung gegeben, um den Einfluß der verschiedenen Metallionen bei $\text{pH} = 4.00$ zu untersuchen. Die spezifischen Viskositäten können nur bei kleinen Konzentrationen zweiwertiger Metallionen bestimmt werden, da es bei hohen Konzentrationen zur Bildung unlöslicher Komplexe kommt. Dies ist auch der Grund dafür, dass in Abbildung (4.7) Messungen bei hohen Salzkonzentrationen fehlen.

In Abbildung (4.7) wird deutlich, dass ein- und zweiwertige Metallionen unterschiedlichen Einfluß auf die Viskosität und Gelierung von Pektinlösungen haben: die Neigung zur Ausfällung bzw. Gelbildung ist in Gegenwart von Nickelionen am stärksten, bei Magnesiumchlorid erst bei deutlich höheren Konzentrationen und bei Kaliumchlorid im untersuchten Konzentrationsbereich nicht zu beobachten. Bei der Nickel-Reihe nimmt die spezifische Viskosität ab einer Einwaagekonzentration von $\text{Ni}_0 = 0.6 \text{ mM}$ sehr stark zu. Die gleichen Ergebnisse werden erreicht, wenn die Messreihe bei konstanter Ionenstärke von $I = 0.01 \text{ M}$ wiederholt wird. Somit hat eine konstante Ionenstärke, zumindestens in dem untersuchten Konzentrationsbereich, keinen Einfluß auf die spezifische Viskosität. Ein ähnliches Verhalten wird beobach-

tet, wenn Magnesiumionen eingesetzt werden, wobei die Zunahme der Viskosität erst bei einer 10-fach höheren Metallkonzentration beginnt.

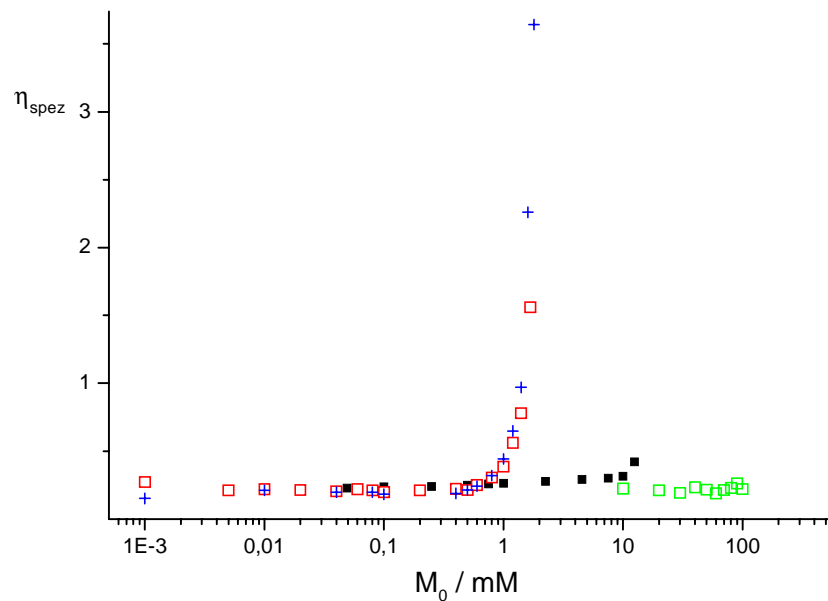


Abb. 4.7: Spezifische Viskosität η_{spez} in Abhängigkeit von der Metallioneneinwaagekonzentration: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (□), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ bei konstanter Ionenstärke $I = 0.01 \text{ M}$ (+), MgCl_2 (■) und KCl (□); $c = 2 \text{ g/l}$ und $\text{pH} = 4$.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass die bevorzugte bzw. stärker ausgeprägte Wechselwirkung der zweiwertigen Metallionen gegenüber den einwertigen mit bereits anderen untersuchten Polysacchariden, einschließlich dem System Ca^{2+} /niedrig verestertes Pektin, übereinstimmt^[73]. Die Zunahme der Viskosität bei niedrig veresterten Pektinen wird auf Quervernetzungen von Polysaccharidketten zurückgeführt. So führt die intermolekulare Bindung von zweiwertigen Metallkationen M^{2+} mit zwei Carboxylgruppen zweier Makromoleküle, verstärkt durch Ringsauerstoffe und verbrückende Sauerstoffe, zu der Bildung von Dimeren und Multikettenaggregaten^[74]. Man erkennt den Beginn dieser Überlappung von Polymerknäulen an dem charakteristischen, nahezu exponentiellen Anstieg der Viskosität^[75]. Magnesium nimmt als zweiwertiges Kation eine Sonderstellung ein, denn trotz 10-fach höhere Konzentration im Vergleich zu Nickelionen kommt es zu keiner Gelierung. Das heißt, es bildet deutlich schwächere, elektrostatische Wechselwirkungen zu den deprotonierten Carboxylgruppen aus^[76].

5 KINETISCHE MESSUNGEN

5.1 Messergebnisse

Die Komplexierung zweiwertiger Kationen ist mit einer relativ großen Volumenänderung verbunden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in wäßrigen Lösungen hochgeladene Ionen aufgrund der Wechselwirkung mit den dipolaren Wassermolekülen über eine sehr kompakte Hydrathülle verfügen. Die Bildung von Komplexen führt zu einer deutlich offeneren Struktur und damit zu einer Volumenvergrößerung. Derartige Systeme können sehr gut mit Relaxationstechniken, bei denen das Gleichgewicht durch Druckänderung gestört wird, untersucht werden, da sie in der Regel große Reaktionsvolumina aufweisen.

Für das System Nickel(II) – Pektin liegen die beobachteten Relaxationszeiten im Zeitbereich von 4 bis 40 ms, so dass die Drucksprungtechnik angewendet werden kann. Da sowohl freie Nickelionen als auch deren Komplexe mit Pektin nur geringe Absorptionen zeigen, erfolgt die Detektion durch Ankopplung des pH-Indikators Bromphenolblau (BPB) über die bei der Komplexierung frei werdenden Protonen. Die Auswertung der gesamten Messungen erfolgt bei einer Wellenlänge von $\lambda = 592$ nm. Die Einstellung der pH-Werte der Reaktionslösungen erfolgt durch Zugabe von Natronlauge bzw. Salzsäure unmittelbar vor dem Füllen der p-Sprung-Zelle.

Um den Reaktionsmechanismus der Komplexierung von Nickelionen mit Pektin aufzuklären, werden p-Sprung-Messungen in Abhängigkeit von der Nickelionen- und Pektinkonzentration durchgeführt. Desweiteren wird der Einfluß von Fremdsalzen, wie Kalium- bzw. Magnesiumchlorid, und der Einfluß der Protonenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Die kinetischen Messungen werden bis auf wenige Ausnahmen bei 25°C durchgeführt. Sämtliche reziproke Relaxationszeiten werden in tabellarischer Form im Anhang A5 zusammengefaßt.

5.1.1 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Nickeleinwaagekonzentration

Bei konstanter Pektin- und Indikatoreinwaage und konstantem pH-Wert ergibt sich der in Abbildung (5.1) dargestellte Verlauf der reziproken Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Nickeleinwaagekonzentration Ni_0 . In Abbildung (5.2) sind die dazugehörigen gemessenen Amplituden δA gegen die Nickeleinwaagekonzentration aufgetragen. In einer zweiten Messreihe wird die gleiche Messung bei konstanter Ionenstärke von $I = 0.01$ M wiederholt.

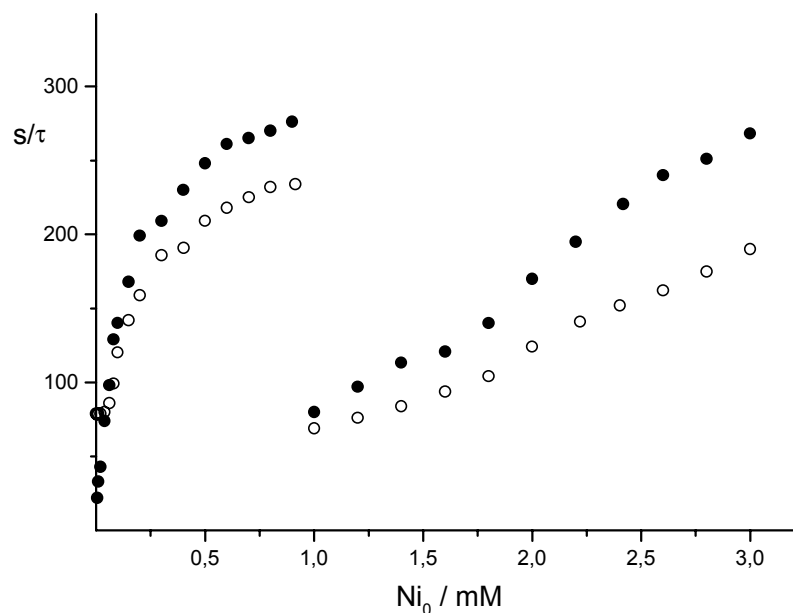


Abb. 5.1: Reziproke Relaxationszeit τ^{-1} gegen die Nickeleinwaagekonzentration Ni_0 bei variierender (●) und bei konstanter Ionenstärke $I = 0.01$ M (○); $L_0 = 4.1$ mM, $BPB_0 = 0.02$ mM, $pH = 4$.

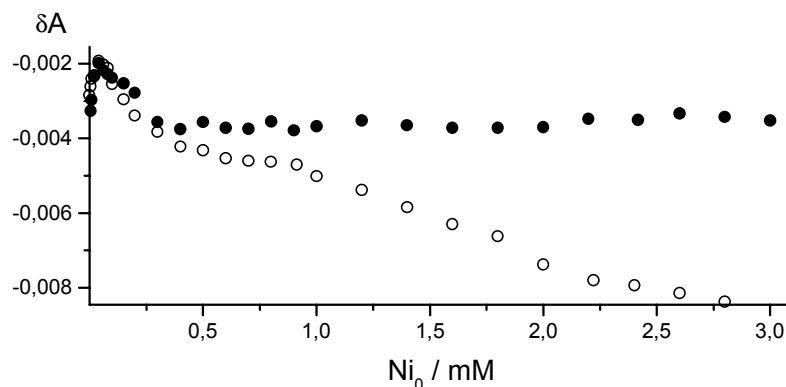


Abb. 5.2: Amplitude δA gegen die Nickeleinwaagekonzentration Ni_0 bei variierender (●) und bei konstanter Ionenstärke $I = 0.01$ M (○); $L_0 = 4.1$ mM, $BPB_0 = 0.02$ mM, $pH = 4$.

Die Ergebnisse können in zwei sehr unterschiedliche Bereiche aufgeteilt werden. Bis zu einer Nickeleinwaagekonzentration von $Ni_0 = 0.9 \text{ mM}$ zeigt sich der für Polymere (mit Carboxylatgruppen als funktionelle Gruppen) charakteristische Kurvenverlauf^[4] der reziproken Relaxationszeit. Dieser Verlauf kann mit einem zweistufigen innersphere/outersphere Mechanismus beschrieben werden. Wird die Nickeleinwaage weiter erhöht, kommt es zunächst zu einer drastischen Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Danach nimmt die Relaxationszeit mit zunehmender Metalleinwaage annähernd linear zu. Der stetige Verlauf der Reaktionsamplituden in Abbildung (5.2) zeigt, dass sich trotz der sprunghaften Änderung der Relaxationszeit im Bereich um $Ni_0 = 0.9 \text{ mM}$ (Abbildung (5.1)) der zugrunde liegende Effekt nicht ändert. Bei der zweiten Messreihe ($I = 0.01$) wurde die Anionenkonzentration durch Zugabe von Kaliumchlorid konstant gehalten. Das heißt die Lösungen enthielten Kaliumchlorid in einer Konzentration von $0.01 \text{ M} - 2Ni_0$. Im Bereich um $Ni_0 \leq 0.9 \text{ mM}$ sind erwartungsgemäß die reziproken Relaxationszeiten und Amplituden kleiner als bei Lösungen ohne Zugabe von Inertsalz. Bei höheren Nickelionenkonzentrationen unterscheidet sich die Abhängigkeit der Relaxationsamplitude auch qualitativ.

5.1.2 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Pektineinwaagekonzentration

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Pektineinwaagekonzentration werden p-Sprung-Messungen bei konstantem pH-Wert und konstanter Indikatoreinwaage- und Nickeleinwaagekonzentration durchgeführt. Die Carboxylgruppenkonzentration wird im Bereich von $0.1 \text{ mM} < L_0 < 6.2 \text{ mM}$ variiert. Die Ionenstärke wird wie bei den vorhergehenden Messungen durch Zugabe von Kaliumchlorid auf einen konstanten Wert von $I = 0.01 \text{ M}$ eingestellt. In Abbildung (5.4) sind die dazugehörigen Amplituden δA gegen die Pektineinwaagekonzentration L_0 aufgetragen.

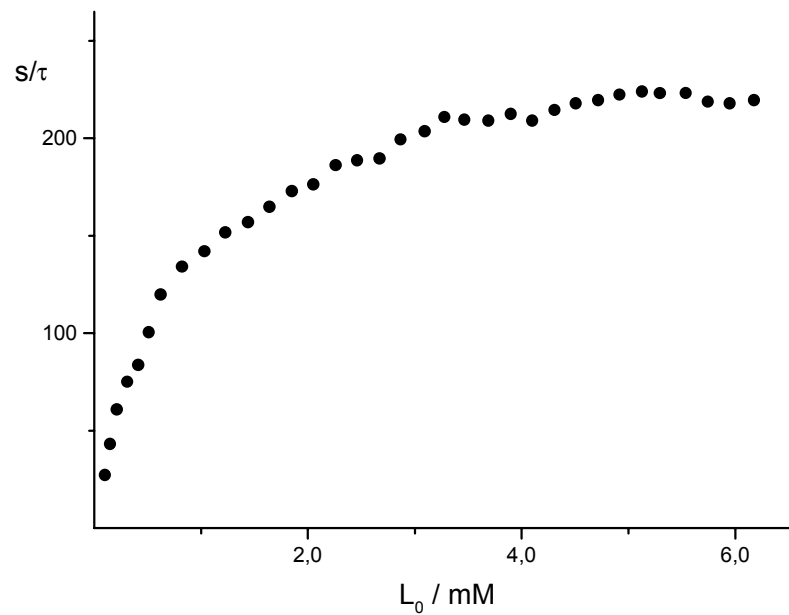


Abb. 5.3: Reziproke Relaxationszeit τ^{-1} gegen die Pektineinwaagekonzentration L_0 ; $Ni_0 = 0.5 \text{ mM}$, $BPB_0 = 0.02 \text{ mM}$, $KCl_0 = 0.01 \text{ M}$, $\text{pH} = 4$.

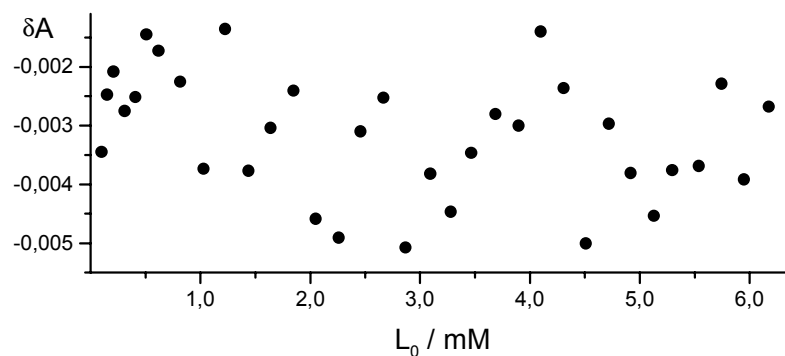


Abb. 5.4: Amplitude δA gegen die Pektineinwaagekonzentration L_0 ; $Ni_0 = 0.5 \text{ mM}$, $BPB_0 = 0.02 \text{ mM}$, $KCl_0 = 0.01 \text{ M}$, $\text{pH} = 4$.

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender Pektinkonzentration zu (Abbildung (5.3)). Ab einer Pektineinwaage von etwa $L_0 \approx 4 \text{ mM}$ nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit einen konstanten Wert von etwa $\tau^{-1} \approx 220 \text{ s}^{-1}$ an. Die gemessenen Reaktionsamplituden (Abbildung (5.4)) zeigen keine systematischen Änderungen. Bei relativ großen Abweichungen von maximal 40 % beträgt der Mittelwert der gemessenen Amplituden etwa $\delta A \approx -0.0035$.

5.1.3 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Protonenkonzentration

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Protonenkonzentration wird der pH-Wert im Bereich von pH = 3.6 bis pH = 6 variiert. Bei konstanter Pektin-, Nickel- und Indikatoreinwaage werden in Abbildung (5.5) bzw. (5.6) die experimentell bestimmten Relaxationszeiten in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Der zu untersuchende Messbereich wird im stark sauren Bereich durch beginnende Gelierungsprozesse begrenzt.

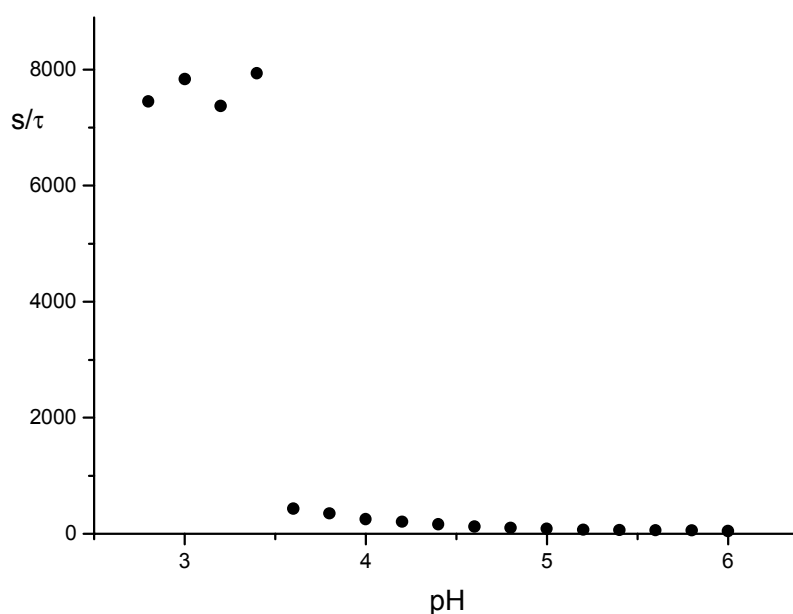


Abb. 5.5: Reziproke Relaxationszeit τ^{-1} gegen den pH-Wert der Messlösung; $L_0 = 4.1$ mM, $Ni_0 = 0.5$ mM, $BPB_0 = 0.02$ mM.

Anhand der Graphik ist erkennbar, dass bei nahezu vollständig protonierten Carboxylatgruppen (pH = 3) die reziproke Relaxationszeit sehr groß ist. Bei pH \approx 3.5 findet ein Sprung zu kleineren Reaktionsgeschwindigkeiten statt. Der gleiche Sprung ist bei den gemessenen Reaktionsamplituden erkennbar. Folglich kann man davon ausgehen, dass es sich bei den gemessenen Relaxationszeiten im stark sauren Bereich um einen anderen Effekt handelt, und dass der Übergang mit einer Konformationsänderung verbunden ist. Die kontinuierliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei pH-Wert-Erhöhung ist in Abbildung (5.6) deutlicher zu erkennen und weist auf eine säurekatalysierte Reaktion hin.

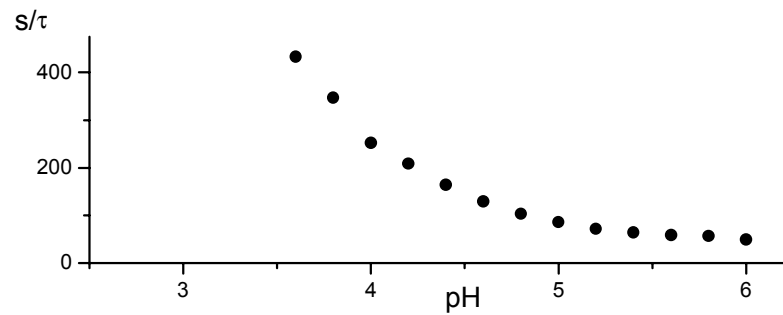


Abb. 5.6: Reziproke Relaxationszeit τ^{-1} gegen den pH-Wert der Messlösung für den Bereich $\text{pH} \geq 3.6$; $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $\text{Ni}_0 = 0.5 \text{ mM}$, $\text{BPB}_0 = 0.02 \text{ mM}$.

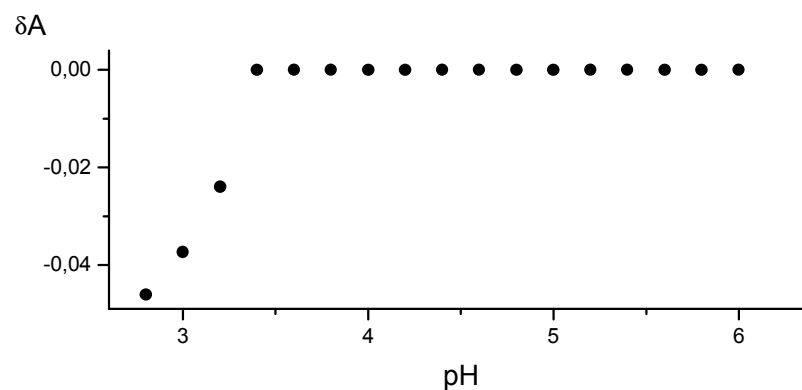


Abb. 5.7: Amplitude δA gegen den pH-Wert der Messlösung; $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $\text{Ni}_0 = 0.5 \text{ mM}$, $\text{BPB}_0 = 0.02 \text{ mM}$.

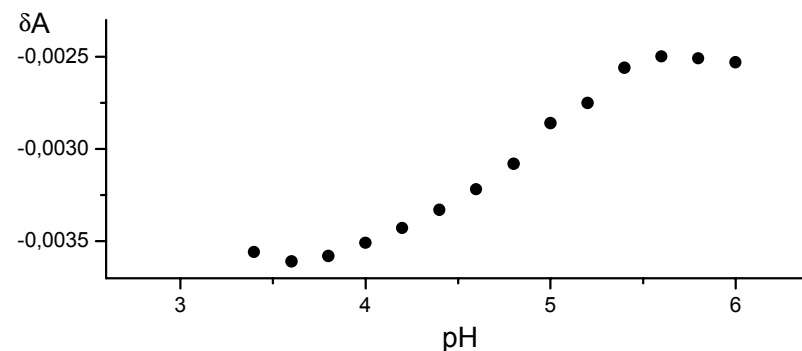


Abb. 5.8: Amplitude δA gegen den pH-Wert der Messlösung im Bereich von $\text{pH} \geq 3.6$; $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $\text{Ni}_0 = 0.5 \text{ mM}$, $\text{BPB}_0 = 0.02 \text{ mM}$.

Abbildung (5.7) und (5.8) zeigen die bei der Reaktion gemessenen Reaktionsamplituden. Werden die ersten drei Messpunkte bei der Auswertung nicht berücksichtigt, erkennt man in Abbildung (5.8) zwei deutliche Plateaus. Dazwischen nimmt die Reaktionsamplitude linear mit zunehmendem pH-Wert zu.

5.1.4 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Inertsalzkonzentration

Durch den Zusatz von Inertsalz zu wäßrigen Lösungen wird die Ionenstärke erhöht. Um den möglichen Einfluß der Ionenstärke auf die Relaxationszeit zu ermitteln, werden kinetische Messungen bei variierender Inertsalzkonzentration durchgeführt. Als Inertsalz wird Kaliumchlorid und in einer zweiten analogen Messreihe Magnesiumchlorid eingesetzt. Bei konstanter Pektin-, Nickel- und Indikatoreinwaage und konstantem pH-Wert erhält man das in Abbildung (5.9) (mit den zugehörigen Amplituden in Abbildung (5.10) und (5.11)) dargestellte Ergebnis im experimentell zugänglichen Bereich.

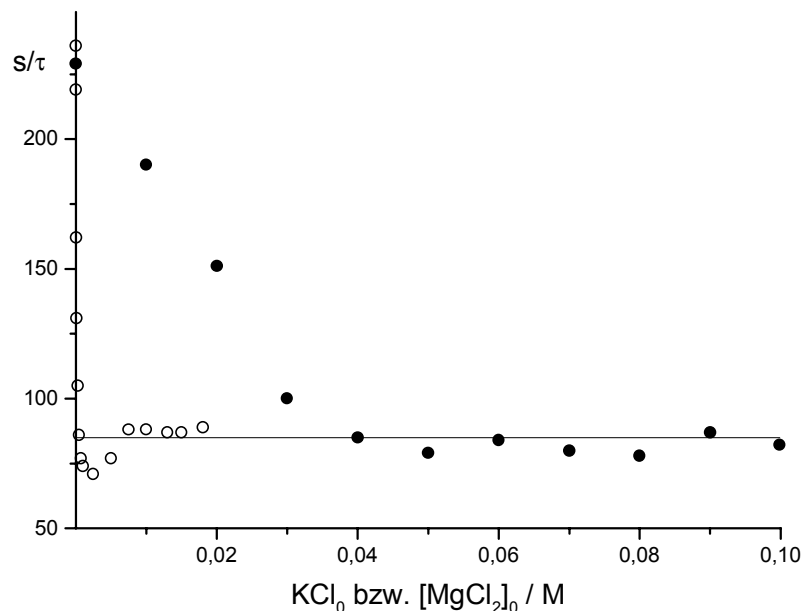


Abb. 5.9: Reziproke Relaxationszeit τ^{-1} gegen die Inertsalzeinwaagekonzentration: KCl (●), MgCl_2 (○); $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $\text{Ni}_0 = 0.5 \text{ mM}$, $\text{BPB}_0 = 0.02 \text{ mM}$, $\text{pH} = 4$.

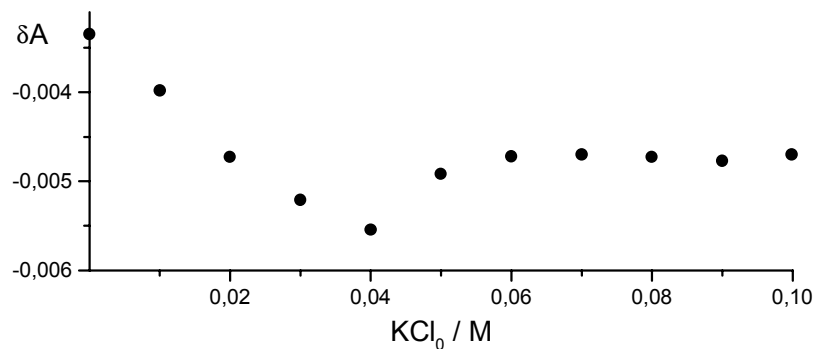


Abb. 5.10: Amplitude δA gegen die Kaliumchlorideinwaagekonzentration; $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $\text{Ni}_0 = 0.5 \text{ mM}$, $\text{BPB}_0 = 0.02 \text{ mM}$, $\text{pH} = 4$.

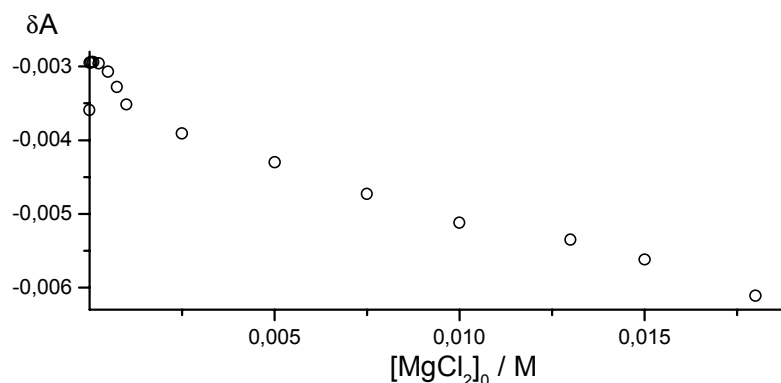


Abb. 5.11: Amplitude δA gegen die Magnesiumchlorideinwaagekonzentration; $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $Ni_0 = 0.5 \text{ mM}$, $BPB_0 = 0.02 \text{ mM}$, $pH = 4$.

Bei Verwendung von Kaliumchlorid als Inertsalz fällt die reziproke Relaxationszeit im Bereich von 0 bis etwa 0.04 M auf $1/3$ des ursprünglichen Wertes. Bei weiterer Erhöhung der Inertsalzkonzentration bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Das heißt, ab einer 0.04 molaren Konzentration einwertiger Kationen sind die Carboxylatgruppen so weit voneinander abgeschirmt, dass eine weitere Verminderung der elektrostatischen Wechselwirkungen durch Vergrößerung der Inertsalzkonzentration keinen messbaren Einfluß auf die Relaxationszeit hat. Der gleiche Einfluß wird auch bei den Gleichgewichtsmessungen beobachtet (Kapitel (3.2)), obwohl sich die Messreihen bezüglich Nickeleinwaage unterscheiden ($Ni_0 = 0.75 \text{ mM}$). Gleichzeitig nehmen die dazugehörigen Relaxationsamplituden bis zu einer Kaliumchlorideinwaagekonzentration von $KCl_0 = 0.04 \text{ M}$ linear ab und bleiben bei höheren Inertsalzkonzentrationen konstant.

Wählt man ein zweiwertiges Inertsalz, wie zum Beispiel Magnesiumchlorid, ergibt sich ebenfalls die gleiche Tendenz. Jedoch ist der Einfluß zweiwertiger Kationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu einwertigen Kationen deutlich stärker. Bereits ab einer Magnesiumchlorideinwaagekonzentration von 0.01 M ist die Abschirmung der Carboxylatgruppen so weit ausgeprägt, dass die Relaxationszeit bei weiterer Erhöhung der Inertsalzkonzentration im Rahmen der Messgenauigkeit konstant bleibt. Das heißt, die Kaliumionenkonzentration müßte im Vergleich zu zweiwertigen Kationen vierfach so hoch sein, um den gleichen Abschirmungseffekt zu erzielen. Beide Messreihen erreichen einen gleichgroßen Grenzwert bei hohen Inertsalzkonzentrationen. Bei den Amplituden zeigt sich neben einem Maximum bei $[MgCl_2]_0 = 0.1 \text{ mM}$ eine lineare Abnahme, ohne einen konstanten Endwert zu erreichen.

5.2 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit

Temperaturabhängige Messungen liefern wichtige Hinweise auf die Natur der beobachteten Relaxationsprozesse bei den pH-Wert abhängigen Untersuchungen. Daher wird im Bereich von $15^{\circ}\text{C} \leq T \leq 35^{\circ}\text{C}$ bei $\text{pH} = 3$ und $\text{pH} = 5$ eine Nickel-Pektin-Lösung untersucht, die 4.1 mM Carboxylatgruppen, 0.5 mM Nickelnitrat und 0.02 mM Bromphenolblau als Indikator enthält. In Abbildung (5.12) sind die beobachteten Relaxationszeiten für die Nickel-Pektin-Komplexierung in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

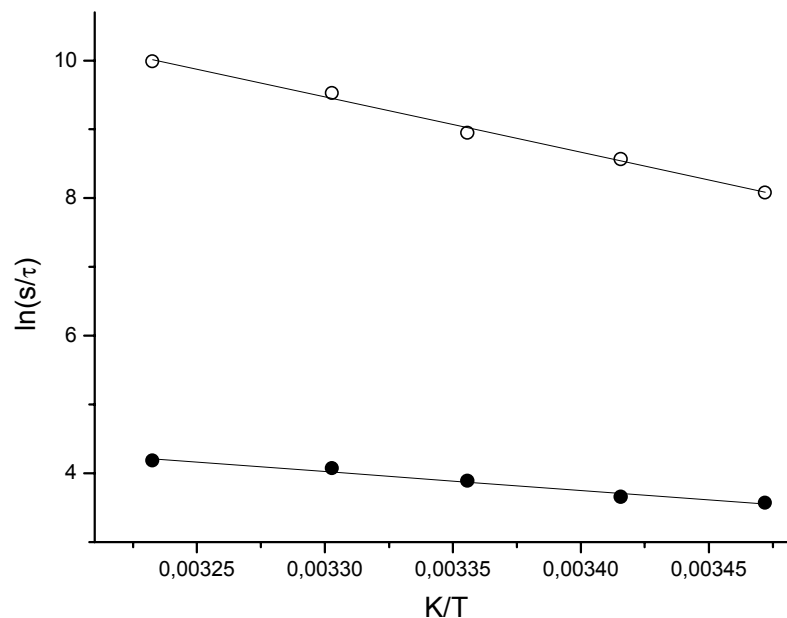


Abb. 5.12: Temperaturabhängigkeit der reziproken Relaxationszeit bei $\text{pH} = 3$ (●) und $\text{pH} = 5$ (○); $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $\text{Ni}_0 = 0.5 \text{ mM}$, $\text{BPB}_0 = 0.02 \text{ mM}$.

Erwartungsgemäß nimmt die Relaxationszeit bei beiden pH-Werten mit zunehmender Temperatur ab. Um die Messungen quantitativ auswerten zu können, wird ein Zusammenhang zwischen der reziproken Relaxationszeit $1/\tau$ und der Temperatur T in Form einer empirischen Beziehung aufgestellt:

$$\ln(s/\tau) = \ln A - \frac{E_A^\#}{RT} \quad (5.1)$$

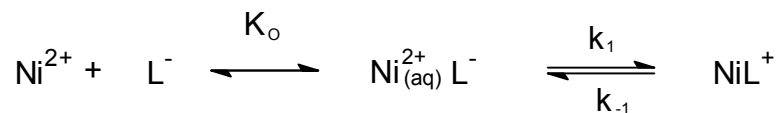
Dabei stellt $E_A^\#$ die sogenannte scheinbare Aktivierungsenergie dar, da die Relaxationszeit von Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten abhängt. Aus der An-

passung der experimentellen Daten an Gleichung (5.1) ergeben sich folgende scheinbare Aktivierungsenergien:

$$E_A^\# = 67 \text{ kJ/mol} \quad \text{für pH} = 3$$

$$E_A^\# = 23 \text{ kJ/mol} \quad \text{für pH} = 5$$

Schneller Prozeß: Bei pH = 3 stimmt das Ergebnis sehr gut mit den Literaturwerten^[77] für die Bildung des innersphere Komplexes überein, bei der der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Wasseraustausch am Nickelion ist. Für die Komplexierung wird der von Eigen und Tamm^[78] entwickelte allgemeine Reaktionsmechanismus für Metallkomplexierungen mit einfachen Carbonsäuren angenommen:



Reaktionsschema IV: Komplexierung von Nickelionen mit einfachen Carbonsäuren nach dem von Eigen und Tamm entwickelten Mechanismus. K_O , K_i sind die Stabilitätskonstanten des outer- bzw. innersphere Komplexes, k_1 , k_{-1} die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung bzw. des Zerfalls des innersphere Komplexes.

Demnach bildet sich im ersten diffusionskontrollierten Reaktionsschritt aus einem Nickelkation Ni^{2+} und der Carboxylatgruppe der Pektinkette L^- durch elektrostatische Wechselwirkungen ein outersphere Komplex $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{L}^-$, bei dem das Kation eine intakte innere Hydrathülle behält. Im zweiten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird ein Wassermolekül aus dieser Hydrathülle durch eine Carboxylatgruppe des Liganden L^- substituiert, und es bildet sich ein innersphere Komplex NiL^+ . Die Bildung mehrzähliger Komplexe erfolgt schnell im Vergleich zur Bildung des innersphere Komplexes. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 für die Komplexbildung von Nickelionen wird durch die Geschwindigkeit, mit der ein Wassermolekül aus der inneren Hydrathülle des Nickelions substituiert wird, bestimmt^[79]. Diese Wasseraustauschrate ist nur schwach von der Art des Liganden abhängig. Unter der Voraussetzung, dass nur deprotonierte Carboxylgruppen mit Nickelionen reagieren, kann die Relaxationszeit für diese Reaktion nach Gleichung (5.2) berechnet werden:

$$\frac{1}{\tau} = k_{-1} + k_1 \cdot \frac{K_O \cdot ([\text{L}^-] + \gamma_L \cdot [\text{Ni}^{2+}])}{1 + K_O \cdot ([\text{L}^-] + \gamma_L \cdot [\text{Ni}^{2+}])} \quad (5.2)$$

mit:

$$\gamma_L = \left(1 + \frac{[\text{L}^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{[\text{L}^-]}{[\text{LH}]} \right)^{-1} \quad (5.2a)$$

wobei $\gamma_L < 1$ den Protonierungsgrad der Carboxylatgruppen berücksichtigt. Die gesamte Assoziationskonstante ergibt sich als:

$$K_{\text{ass}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{L}^-] + [\text{NiL}^-]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{L}^-]} = K_O \cdot (1 + K_i) = K_O \cdot \left(1 + \frac{k_1}{k_{-1}} \right) \quad (5.3)$$

Schätzt man den Betrag der outersphere Konstante K_O für einen Polyelektrolyten zu $K_O = 100 \text{ M}^{-1}$ ab und setzt für die Geschwindigkeit der Hinreaktion $k_1 \approx 1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ ^[80] ein, folgt daraus für die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion $k_{-1} \approx 10^2 \text{ s}^{-1}$ (mit $K_{\text{ass}} = 10^4 \text{ M}^{-1}$). Wenn darüber hinaus angenommen wird, dass etwa die Hälfte der Carboxylgruppen bei einem pH-Wert von $\text{pH} \geq 3.5$ deprotoniert vorliegen, ergeben sich für die Relaxationszeit Werte von $\tau \leq 0,5 \text{ ms}$.

Dies stimmt sehr gut mit der beobachteten Relaxationszeit bei $\text{pH} \leq 3.5$ überein, und beweist zusammen mit der scheinbaren Aktivierungsenergie von 67 kJ/mol , dass dieser schnelle Prozeß die Bildung des innersphere Komplexes ist. Desweiteren erkennt man an Gleichung (5.2), dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem pH-Wert rasch zunehmen sollte, da die Konzentration an deprotonierten Carboxylgruppen zunimmt. Jedoch kann dieser Zeitbereich nicht mehr mit der Druck-sprungtechnik beobachtet werden.

Langsamer Prozeß: Die geringe scheinbare Aktivierungsenergie von $E_A^\# = 23 \text{ kJ/mol}$ bei $\text{pH} = 5$ ist für einen Reaktionsweg, bei dem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Wasseraustausch am Nickelion ist, zu klein. Sie deutet eher auf einen transportkontrollierten Effekt hin. Darüber hinaus ist ab $\text{pH} \geq 3.5$ die Relaxationszeit des langsamen Effektes zu groß als dass er als Bildung des innersphere Komplexes interpretiert werden könnte. Ein weiteres Argument, das diese Interpretation stützt, erkennt man bei einem Vergleich der langsamen Relaxationszeiten mit der pH-Wert abhängigen Änderung der Viskosität: der langsame Effekt tritt erst auf, wenn die Viskosität zunimmt. Da eine Viskositätszunahme auf einer gesteigerten Wechselwirkung der Polymermoleküle untereinander beruht, muß ein Modell für den Reaktionsweg gefunden werden, welches diese Wechselwirkungen mit berücksichtigt und auch die Messungen bei variabler Nickel- und Pektineinwaagekonzentration beschreibt.

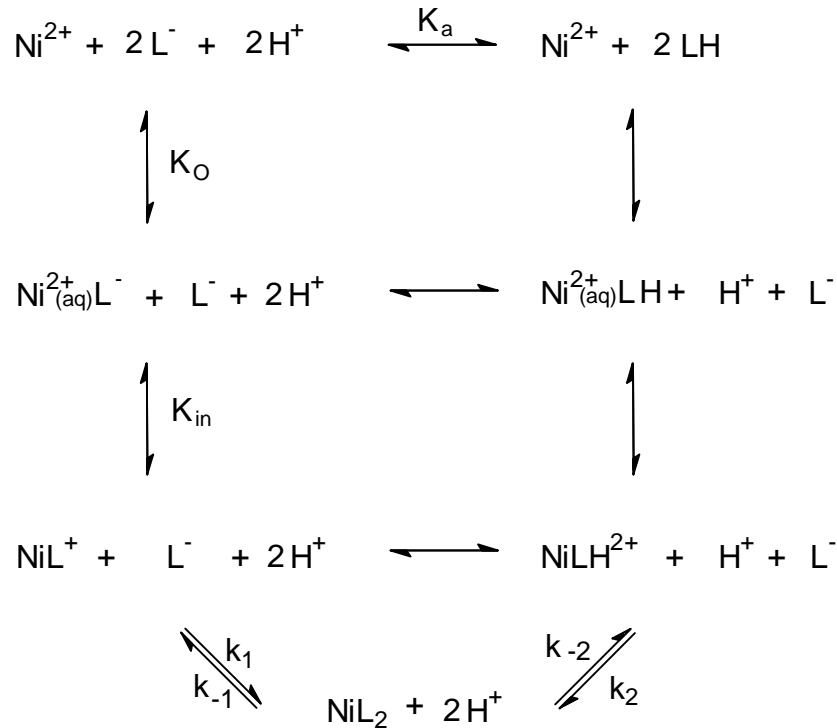
5.3 Reaktionsmodelle für die Nickelkomplexierung von Pektin bei $\text{pH} \geq 3.5$

In diesem Kapitel werden fünf verschiedene Modelle für den Mechanismus der Nickelkomplexierung von Pektin diskutiert und die für die Berechnung der Relaxationszeit zu lösenden linearen, inhomogenen Gleichungssysteme vorgestellt. Eine detaillierte Ableitung der Ausdrücke für die Relaxationszeit ist dem Anhang A6 zu entnehmen. Für die Berechnung der dazu notwendigen Gleichgewichtskonzentrationen kann ein analoges Gleichungssystem, bestehend aus Stoff-, Ladungsbilanzen und Gleichgewichtskonstanten, aufgestellt werden. Hier ist die Linearisierung nicht zulässig, und das resultierende nicht lineare Gleichungssystem muß numerisch mit Hilfe des *Newton-Raphson'schen* Iterationsverfahrens^[81] berechnet werden, das ebenfalls im Anhang beschrieben wird (siehe Anhang A6).

In den folgenden Reaktionsschemata kennzeichnen die Pfeile \rightleftharpoons zeitlich aufgelöste, geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritte, während die Doppelpfeile \longleftrightarrow Reaktionsschritte zwischen Spezies beschreiben, die als im Gleichgewicht befindlich betrachtet werden.

Modell A: Bildung des bis-Komplexes als geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Bei diesem Modell wird angenommen, dass im ersten Schritt ein Nickelion mit einer deprotonierten Carboxylgruppe über einem outersphere Komplex zu einem innersphere Komplex reagiert. Anschließend folgt als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Konformationsänderung und es bildet sich eine intramolekulare Nickelbindung zwischen zwei Carboxylgruppen, die nicht notwendigerweise benachbart sein müssen. Das heißt, die Bildung des bis-Komplexes, und damit die Umorientierung der Polymerkette ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion. Desweiteren muß der möglicherweise parallel stattfindende säurekatalysierte Reaktionsweg mit der Bildung eines protonierten outersphere und innersphere Komplexes berücksichtigt werden. Angekoppelt an diese Reaktion ist das Protonierungsgleichgewicht der Carboxylgruppen. Die Annahmen führen zu:



Modell A: Bildung des bis-Komplexes als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Nickel-Pektin-Komplexierung, wobei zusätzlich mögliche Protonierungsstufen berücksichtigt werden.

Zur Berechnung der Relaxationszeit wird von der Geschwindigkeitsgleichung (5.4) ausgegangen:

$$\frac{d[\text{NiL}_2]}{dt} = k_1 \cdot [\text{NiL}^+] \cdot [\text{L}^-] - k_{-1} \cdot [\text{NiL}_2] + k_2 \cdot [\text{NiLH}^{2+}] \cdot [\text{L}^-] - k_{-2} \cdot [\text{NiL}_2] \cdot [\text{H}^+] \quad (5.4)$$

Alle übrigen Reaktionsschritte verlaufen vergleichsweise schnell, das heißt, die Gleichgewichte sind während des Ablaufs der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion eingestellt. Die zeitlich veränderlichen Konzentrationen $[Y]_t$ der Spezies Y können mit Hilfe der Gleichgewichtskonzentrationen $[Y]$ ausgedrückt werden als

$$[Y]_t = [Y] + \delta[Y] \quad (5.5)$$

wobei $\delta(Y)$ die Abweichung aus dem Gleichgewicht darstellt.

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{1}{\delta[Y]} \cdot \frac{d\delta[Y]}{dt} \quad (5.6)$$

Mit der allgemeinen Definition der reziproken Relaxationszeit gemäß Gleichung (5.6) resultiert aus der Geschwindigkeitsgleichung (5.4) folgender Ausdruck für die reziproke Relaxationszeit der bis-Komplexbildung:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\tau} = & k_{-1} \left(1 - K_{\text{bis}} \cdot [\text{NiL}^+] \cdot x(\text{L}^-) - K_{\text{bis}} \cdot [\text{L}^-] \cdot x(\text{NiL}^+) \right) \\
 & + k_{-2} \left([\text{H}^+] + [\text{NiL}_2] \cdot x(\text{H}^+) - K_a \cdot K_{\text{bis}} \left([\text{NiLH}^{2+}] \cdot x(\text{L}^-) + [\text{LH}] \cdot x(\text{NiL}^+) \right) \right)
 \end{aligned} \quad (5.7)$$

$$\text{mit:} \quad x(Y) = \frac{\delta[Y]}{\delta[\text{NiL}_2]} \quad (5.8)$$

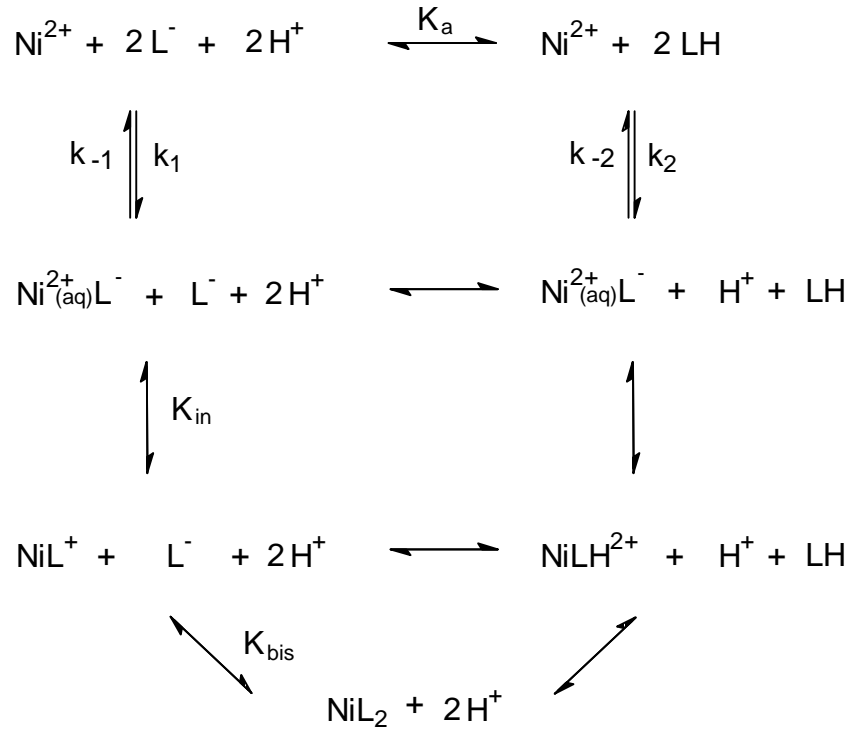
$$k_1 = k_{-1} \cdot K_{\text{bis}} \quad (5.9)$$

$$\text{und} \quad k_2 = k_{-2} \cdot K_a \cdot K_{\text{bis}} \quad (5.10)$$

Die Terme $x(Y)$ erhält man durch Lösen des linearen Gleichungssystems (Anhang A6), das sich aus den Bilanzgleichungen der Konzentrationsdifferenzen und den schnellen Gleichgewichtsbedingungen ergibt. Die zur Berechnung notwendigen Gleichgewichtskonzentrationen ergeben sich durch Lösen des nichtlinearen, inhomogenen Gleichungssystems aus den Bilanzgleichungen der Metallionen, der Carboxylgruppen, der Ladungsbilanz und den Definitionsgleichungen für alle Gleichgewichtsreaktionen.

Modell B: Diffusion der Nickelionen in das Polymer-Knäuel als geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Bei pH-Werten größer als $\text{pH} = 3.5$ beobachtet man eine Erhöhung der Viskosität (siehe Kapitel 4), die darauf zurückgeführt wird, dass der Ladungsgrad am Polymer groß genug ist, um eine gestreckte Konformation auszubilden. Die Komplexierung von Nickelionen führt zu einer Reduzierung der Ladungsdichte am Polymer, so dass insgesamt eine kompaktere Form durch die intra- und intermolekulare Vernetzung eingenommen werden kann. Folglich müssen bei pH-Werten größer 3.5 Nickelionen zunächst in dieses Netzwerk hineindiffundieren. Es wird angenommen, dass dieser Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist und die Komplexierung schnell erfolgt. Auch die Reaktion zum bis-Komplex erfolgt bei diesem Modell sehr viel schneller, da das Netzwerk bereits vorhanden ist, und damit die bei Modell A notwendige Umorientierung der Polymerkette nicht mehr erforderlich ist. Somit kann der langsame Effekt erst auftreten, wenn ein solches Netzwerk existiert. Die Protonenabhängigkeit wird dadurch verursacht, dass das protonierte Polymer kein so dichtes Netzwerk bilden kann, wie deprotonierte Carboxylgruppen und daher Nickelionen entsprechend leichter hineindiffundieren können. Diese Überlegungen können schematisch wie folgt dargestellt werden:



Modell B: Diffusion der Nickelionen in das intramolekulare Netzwerk als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Nickel-Pektin-Komplexierung, wobei analog zu Modell A mögliche Protonierungsstufen berücksichtigt werden.

Für dieses Modell B kann folgende Geschwindigkeitsgleichung aufgestellt werden:

$$\frac{d[\text{Ni}^{2+}]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{L}^-] + k_{-1} \cdot [\text{Ni}(\text{aq})\text{L}^-] - k_2 \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{LH}] + k_{-2} \cdot [\text{Ni}(\text{aq})\text{L}^-] \cdot [\text{H}^+] \quad (5.11)$$

Mit der Definition der reziproken Relaxationszeit gemäß Gleichung (5.6) und der Definition für die zeitlich veränderlichen Konzentrationen $[Y]_t$ (Gleichung (5.5)), ergibt sich folgender Ausdruck für die reziproke Relaxationszeit:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\tau} = & k_{-1} \cdot (K_O \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot x(\text{L}^-) + K_O \cdot [\text{L}^-] - x(\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{L}^-)) \\
 & + k_{-2} \cdot (K_a \cdot K_O \cdot [\text{LH}] + K_a \cdot K_O \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot x(\text{LH}) - [\text{Ni}^{2+}] \cdot x(\text{H}^+) - [\text{H}^+] \cdot x(\text{Ni}^{2+})) \quad (5.12)
 \end{aligned}$$

$$\text{mit:} \quad x(Y) = \frac{\delta[Y]}{\delta[\text{Ni}^{2+}]} \quad (5.8a)$$

$$k_1 = k_{-1} \cdot K_O \quad (5.13)$$

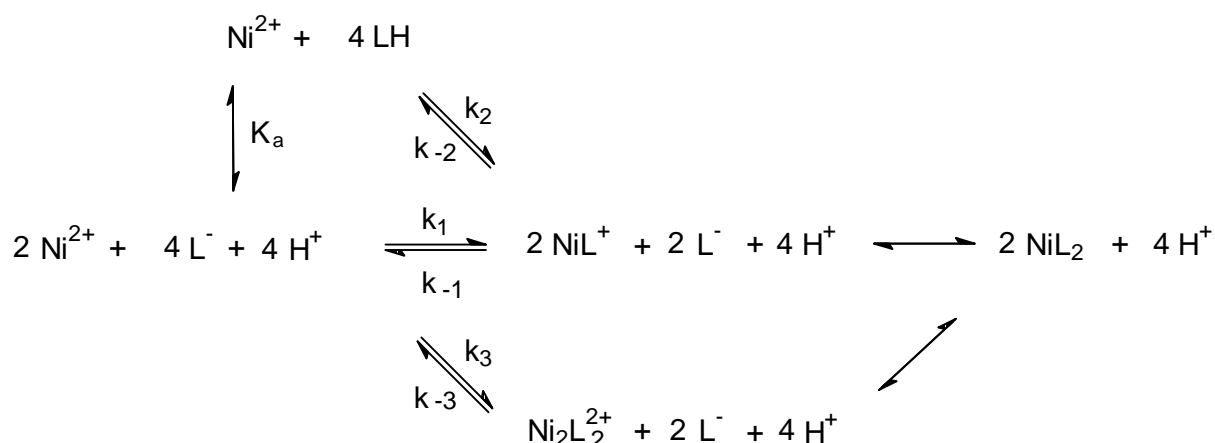
$$\text{und} \quad k_2 = k_{-2} \cdot K_a \cdot K_O \quad (5.14)$$

Die Terme $x(Y)$ erhält man – analog zu Modell A – durch Lösen des linearen Gleichungssystems (Anhang A6), das sich aus den Bilanzgleichungen der Konzentrationsdifferenzen und den schnellen Gleichgewichtsbedingungen ergibt. Die zur Berechnung notwendigen Gleichgewichtskonzentrationen ergeben sich durch Lösen

des nichtlinearen, inhomogenen Gleichungssystems aus den Bilanzgleichungen der Metallionen und der Carboxylgruppen, der Ladungsbilanz und den Definitionsgleichungen für alle Gleichgewichtsreaktionen.

Modell C: Diffusion der Nickelionen in das Polymer-Knäuel als geschwindigkeitsbestimmender Schritt mit Berücksichtigung der Kooperativität

Das Modell C geht von ähnlichen Überlegungen wie Modell B aus: der mit der p-Sprung-Technik beobachtete, langsame Effekt tritt erst dann auf, wenn der pH-Wert größer als 3.5 ist und folglich ein intramolekulares Netzwerk vorliegt. Im Unterschied zu Modell B wird angenommen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zur Ausbildung eines innersphere Komplexes führt. Die Konzentration der outersphere Komplexe als Zwischenstufe sowie der entsprechenden protonierten Spezies werden vernachlässigt. Zusätzlich wird versucht, die starke Nickelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Abbildung (5.1)) über einen kooperativen Schritt zu berücksichtigen: man nimmt an, dass neben klassischen innersphere Komplexen NiL^+ auch Spezies der Form $\text{Ni}_2\text{L}_2^{2+}$ entstehen können. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Protonenkonzentration wird dadurch verursacht, dass sowohl protonierte als auch deprotonierte Carboxylgruppen an der Reaktion teilnehmen können.



Modell C: Diffusion der Nickelionen in das intramolekulare Netzwerk und Bildung eines innersphere Komplexes als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Nickel-Pektin-Komplexierung, wobei zusätzlich die Nickel-Kooperativität berücksichtigt wird.

Anhand dieser Überlegungen kann folgende Geschwindigkeitsgleichung für Modell C aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Ni}^{2+}]}{dt} = & -k_1 \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{L}^-] + k_{-1} \cdot [\text{NiL}^+] - k_2 \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{LH}] + k_{-2} \cdot [\text{NiL}^+] \cdot [\text{H}^+] \\ & - k_3 \cdot [\text{L}^-]^2 \cdot [\text{Ni}^{2+}]^2 + k_{-3} \cdot [\text{Ni}_2\text{L}_2^{2+}] \end{aligned} \quad (5.15)$$

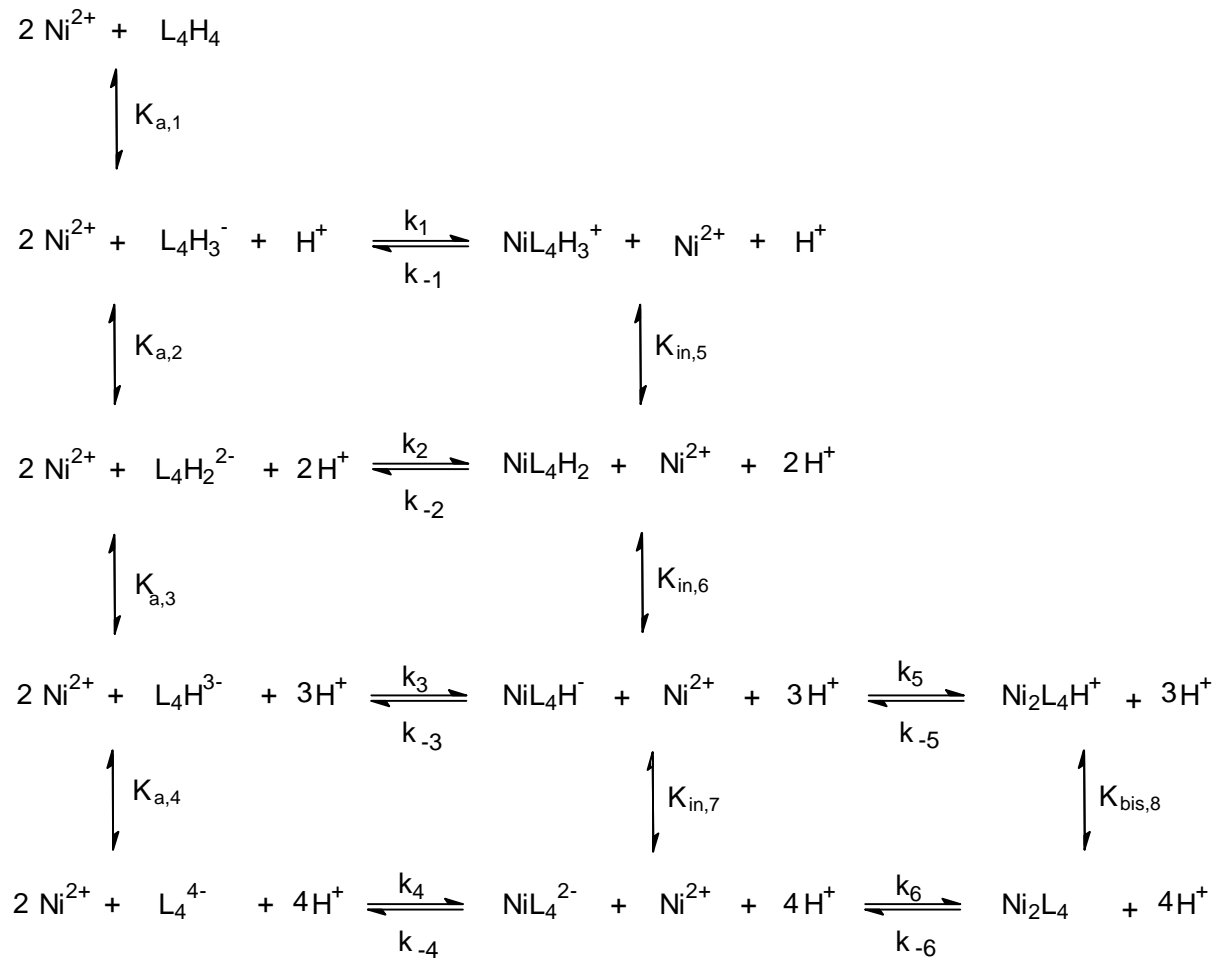
Alle übrigen zur Berechnung der Relaxationszeit notwendigen Gleichungen befinden sich im Anhang A6.

Modell D: Bildung des innersphere Komplexes im Polymer-Knäuel als geschwindigkeitsbestimmender Schritt, wobei die kleinste reagierende Pektineinheit mindestens aus vier Carboxylgruppen besteht (Oligomer-Modell)

Beim diesem Modell wird – im Unterschied zu allen anderen Modellen – angenommen, dass die kleinste reagierende Bindungseinheit aus mindestens vier Carboxylgruppen besteht. Diese derart definierten Einheiten können in den verschiedensten Protonierungsstufen vorliegen und mit maximal zwei Nickelionen reagieren. Unter der Voraussetzung, dass wie bei den anderen Modellen bei pH-Werten größer als 3.5 ein intramolekulares Netzwerk vorliegt, kommt es im ersten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zur Bildung eines innersphere Komplexes. Die Konzentrationen der outersphere Komplexe als Zwischenstufe sowie der entsprechenden protonierten Spezies werden vernachlässigt. Der innersphere Komplex kann je nach Protonierungsgrad mit einem weiteren Nickelion reagieren. Entscheidend ist, dass das Modell D keine Aussagen darüber macht, ob ein Nickelion einzähnig oder zweizähnig gebunden ist. Anhand dieser Überlegungen kann folgende Geschwindigkeitsgleichung für Modell D aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Ni}^{2+}]}{dt} = & -k_1 \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{L}_4\text{H}_3^-] + k_{-1} \cdot [\text{L}_4\text{H}_3\text{Ni}^+] - k_2 \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{L}_4\text{H}_2^{2-}] + k_{-2} \cdot [\text{L}_4\text{H}_2\text{Ni}] \\ & - k_3 \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{L}_4\text{H}^{3-}] + k_{-3} \cdot [\text{L}_4\text{H}\text{Ni}^-] - k_4 \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{L}_4^{4-}] + k_{-4} \cdot [\text{L}_4\text{Ni}^{2-}] \\ & - k_5 \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{L}_4\text{H}\text{Ni}^-] + k_{-5} \cdot [\text{L}_4\text{H}\text{Ni}_2^+] - k_6 \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{L}_4\text{Ni}^{2-}] + k_{-6} \cdot [\text{L}_4\text{Ni}_2] \end{aligned} \quad (5.16)$$

Alle übrigen zur Berechnung der Relaxationszeit notwendigen Gleichungen befinden sich – analog zu Modell D – im Anhang A6.



Modell D: Bildung des inner-sphere Komplexes im Polymer-Knäuel als geschwindigkeitsbestimmender Schritt, wobei die kleinste reagierende Polymereinheit aus mindestens vier Carboxylgruppen besteht (Oligomer-Modell).

Modell E: schnelle Bildung des inner-sphere und bis-Komplexes im Polymer-Knäuel, die anschließende intra- bzw. intermolekulare Vernetzung, symbolisiert durch Ni_2L_4 , ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt

Der Grundgedanke von Modell E ist die experimentelle Beobachtung, dass stärker ionisiertes Pektin langsamer reagiert. Bei $\text{pH} = 4$ vergrößert sich der Anteil an deprotonierten Carboxylgruppen durch Zugabe von Inertsalz und damit nimmt die Ionisierung der Polymerkette zu. Dies kann ebenfalls durch pH-Wert Erhöhung erreicht werden. Während die Komplexbildung von Nickelionen den Ionisierungsgrad der Pektinkette reduziert. Diese Abhängigkeit wird im Reaktionsschema dadurch berücksichtigt, dass die Geschwindigkeitskonstante keine Konstante mehr ist sondern umgekehrt proportional vom Ionisationsgrad abhängt (siehe Gleichung (5.18)).

$$K_a = \frac{[L^-] \cdot [H^+]}{[LH]} \quad (5.20)$$

$$K_{in} = \frac{[NiL^+]}{[Ni^{2+}] \cdot [L^-]} \quad (5.21)$$

$$K_{bis} = \frac{[NiL_2]}{[NiL^+] \cdot [L^-]} \quad (5.22)$$

Für die Stoffbilanzen über Metall- und Ligandeinwaage sowie die Ladungsbilanz ergibt sich analog zu den anderen Modellen:

$$Ni_0 = [NiL^+] + [NiL_2] + 2 \cdot [Ni_2L_4] + [Ni^{2+}] \quad (5.23)$$

$$L_0 = [L^-] + [LH] + [NiL^+] + 2 \cdot [NiL_2] + 4 \cdot [Ni_2L_4] \quad (5.24)$$

$$2 \cdot [Ni^{2+}] + [NiL^+] + [H^+] + [K^+] = [L^-] + [Cl^-] + [NO_3^-] \quad (5.25)$$

Mit der Definition der reziproken Relaxationszeit gemäß Gleichung (5.6) und der Definition für die zeitlich veränderlichen Konzentrationen $[Y]_t$ (Gleichung (5.5)), kann folgender Ausdruck für die reziproke Relaxationszeit formuliert werden:

$$\frac{1}{\tau} = k_{-1} \cdot (1 - K_{in} \cdot 2 \cdot [NiL_2] \cdot x(Ni_2L_4)) \quad (5.26)$$

mit:
$$x(Y) = \frac{\delta[Y]}{\delta[Ni_2L_4]} \quad (5.8b)$$

$$k_1 = k_{-1} \cdot K_{in} = K_{in} \cdot (k_{-1}^0 + \text{const}/\alpha) \quad (5.27)$$

Das für die Berechnung der Relaxationszeit notwendige Gleichungssystem umfaßt die Ladungsbilanz, die Stoffbilanzen über Metall- bzw. Ligandeinwaage und die Berücksichtigung der schnellen Vorgleichgewichte.

$$2 \cdot x(Ni^{2+}) + x(NiL^+) + x(H^+) - x(L^-) = 0 \quad (5.28)$$

$$x(Ni^{2+}) + x(NiL^+) + x(NiL_2) + 2 = 0 \quad (5.29)$$

$$x(LH) + x(L^-) + x(NiL^+) + 2 \cdot x(NiL_2) + 4 = 0 \quad (5.30)$$

$$\frac{x(LH)}{[LH]} - \frac{x(L^-)}{[L^-]} - \frac{x(H^+)}{[H^+]} = 0 \quad (5.31)$$

$$\frac{x(Ni^{2+})}{[Ni^{2+}]} + \frac{x(L^-)}{[L^-]} - \frac{x(NiL^+)}{[NiL^+]} = 0 \quad (5.32)$$

$$\frac{x(NiL^+)}{[NiL^+]} + \frac{x(L^-)}{[L^-]} - \frac{x(NiL_2)}{[NiL_2]} = 0 \quad (5.33)$$

Damit umfaßt das für die Berechnung der reziproken Relaxationszeit zu lösende homogene Gleichungssystem die Gleichungen (5.26) bis (5.33).

5.4 Diskussion der Reaktionsmodelle

Um zu überprüfen, welches der fünf Modelle die Messungen richtig beschreibt, werden die nach den Modellen berechneten Relaxationszeiten gleichzeitig an die drei Meßreihen (Abhängigkeit von pH-Wert, Nickel- und Pektineinwaage) angepaßt. Die jeweils bestmöglichen Anpassungen sind in den Abbildungen (5.13) bis (5.15) durch farbige Linien dargestellt, die optimierten Parameterwerte befinden im Anhang A6.

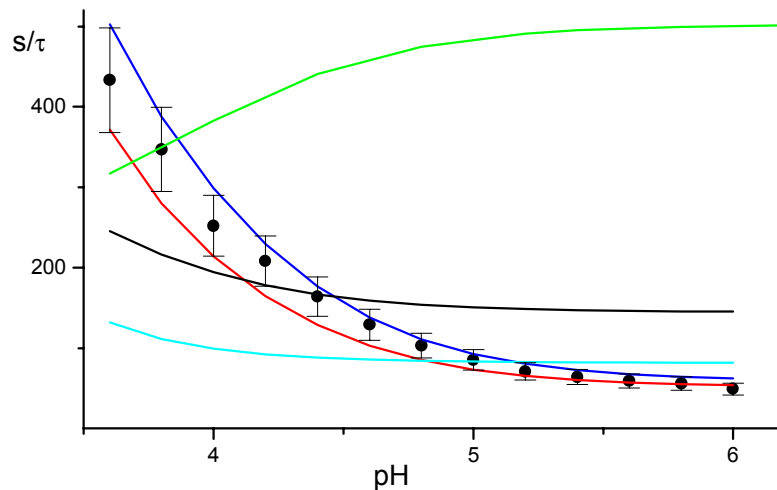


Abb. 5.13: Reziproke Relaxationszeit τ^{-1} gegen den pH-Wert der Meßlösung für $\text{pH} \geq 3.5$; $L_0 = 4.1$ mM, $\text{Ni}_0 = 0.5$ mM, $\text{BPB}_0 = 0.02$ mM. Die Kurven stellen die besten Anpassungen der verschiedenen Reaktionsmodelle dar: Modell A (—), Modell B (—), Modell C (—), Modell D (—), Modell E (—).

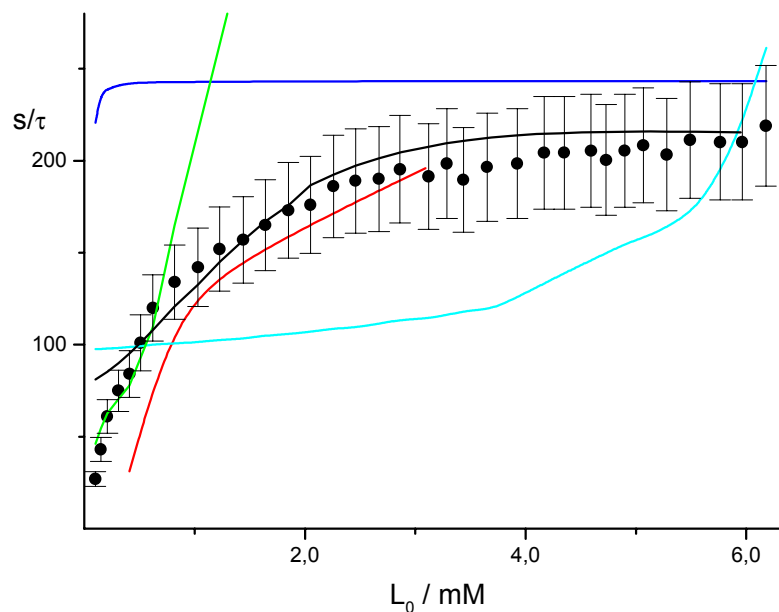


Abb. 5.14: Reziproke Relaxationszeit τ^{-1} gegen die Pektineinwaagekonzentration L_0 ; $\text{Ni}_0 = 0.5$ mM, $\text{BPB}_0 = 0.02$ mM, $\text{KCl}_0 = 0.01$ M, $\text{pH} = 4$. Die Kurven stellen die besten Anpassungen der verschiedenen Reaktionsmodelle dar: Modell A (—), Modell B (—), Modell C (—), Modell D (—), Modell E (—).

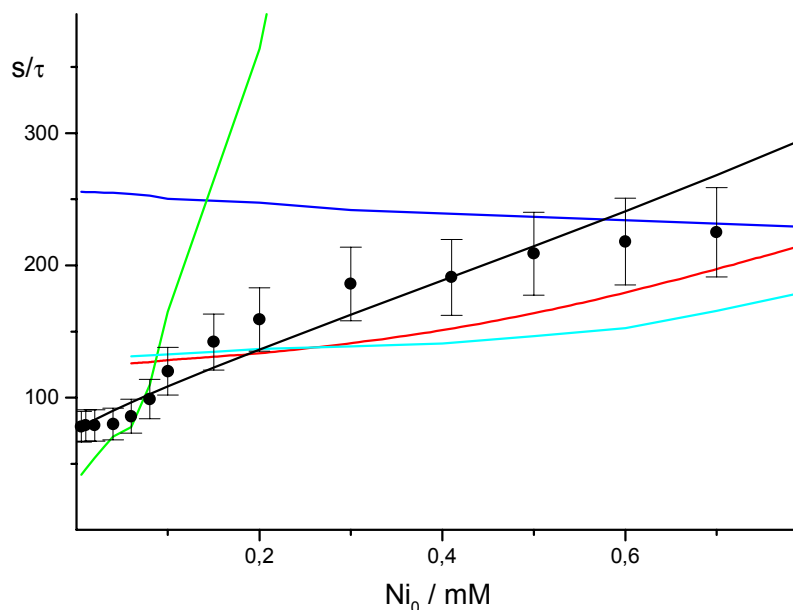


Abb. 5.15: Reziproke Relaxationszeit τ^{-1} gegen die Nickeleinwaagekonzentration Ni_0 bei konstanter Ionenstärke $I = 0.01$ M; $L_0 = 4.1$ mM, $BPB_0 = 0.02$ mM, $pH = 4$. Die Kurven stellen die besten Anpassungen der verschiedenen Reaktionsmodelle dar: Modell A (—), Modell B (—), Modell C (—), Modell D (—), Modell E (—).

Bei Modell A wird angenommen, dass die bis-Komplexierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wobei die für den zweizähligen Komplex notwendigen Carboxylgruppen nicht unbedingt benachbart sein müssen. Die Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeit von der Protonenkonzentration kann mit diesem Modell zufriedenstellend erklärt werden. Jedoch erhält man bezüglich der Pektineinwaagekonzentration das Ergebnis, dass die Reaktionsgeschwindigkeit davon unabhängig sein sollte. Dies steht deutlich im Widerspruch zu den experimentellen Untersuchungen. Die Zunahme der reziproken Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Nickelionenkonzentration kann mit diesem Modell ebenfalls nicht erklärt werden. Desweiteren müsste diese bis-Komplexierung als langsamer Effekt auch bei größeren Protonenkonzentrationen zu beobachten sein. Experimentell kann bei $pH \leq 3.5$ jedoch nur ein sehr schneller Effekt im Zeitbereich 0.5 ms nachgewiesen werden.

Da Modell A die Messungen nicht beschreiben kann, wird bei Modell B vorausgesetzt, dass die Diffusion der Nickelionen in Polymernetzwerk der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Komplexierung ist. Dadurch kann vorab erklärt werden, dass der langsame Effekt erst auftritt, wenn die Nickelionenkonzentration genügend groß ist, um dieses intra- und intermolekulare Netzwerk auszubilden. Betrachtet man die Ergebnisse der Anpassungen, so kann festgehalten werden, dass mit diesem

Modell B sowohl die Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Protonenkonzentration als auch die von der Pektineinwaagekonzentration erklärt werden kann. Problematisch bleibt weiterhin die Abhängigkeit von der Nickeleinwaagekonzentration, da ein zu geringer Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet wird.

Diese Ergebnisse führen dazu, dass bei den folgenden Modellen C und D versucht wird, die Nickelabhängigkeit stärker im Reaktionsschema zu berücksichtigen, indem zunächst ein kooperativer Schritt angenommen wird (Modell C). Als weitere Möglichkeit wird bei Modell D vorausgesetzt, dass die kleinsten Bindungseinheiten mindestens vier Ladungen tragen können und demnach die Carboxylgruppen nicht mehr als einzelne Gruppen reagieren (Oligomer-Modell). Auf diese Weise wird die Ligandeneinwaagekonzentration schwächer gewichtet und die Nickelkonzentration sollte einen entsprechend größeren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben.

Jedoch erkennt man anhand der Ergebnisse, dass beide Modelle zu keiner Verbesserung der Anpassungen führen. So kann beispielsweise die Protonenabhängigkeit mit dem Oligomer-Modell gar nicht mehr erklärt werden.

Modell E unterscheidet sich von allen bisher betrachteten Modellen, indem man davon ausgeht, dass die Geschwindigkeitskonstante vom Ionisierungsgrad der Pektinkette abhängt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt symbolisiert eine intra- und intermolekulare Vernetzung. Erst mit diesem Ansatz können die experimentellen Daten der Nickel- und Pektinabhängigkeit zufriedenstellend beschrieben werden. Die im Vergleich zu den anderen Modellen größeren Abweichungen bei der Protonenabhängigkeit können auf die variierende Ionenstärke zurückgeführt werden.

6 DISKUSSION

6.1 Protonierungsgleichgewicht

Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrations zeigen, dass das Protonierungsgleichgewicht von Pektin nicht mit einer Langmuir-Isotherme (die einer diskreten Stabilitätskonstante entspricht) beschreibbar ist. Obwohl der Abstand zwischen zwei direkt benachbarten Carboxylgruppen relativ groß ist, kann der Einfluß der durch die polymere Struktur bedingten Beiträge nur mit Hilfe von Verteilungsfunktionen zufriedenstellend beschrieben werden. Ein sehr gutes Ergebnis erhält man, wenn zur Beschreibung der Protonierung von Pektin die Langmuir-Freundlich-Isotherme herangezogen wird. In Abbildung (6.1) werden die beiden Funktionen zum Vergleich einander gegenübergestellt.

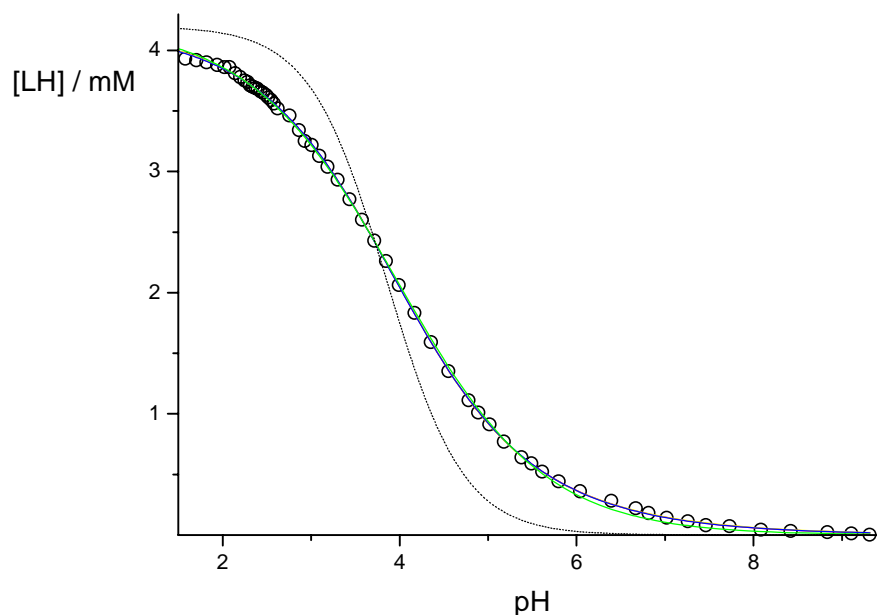


Abb. 6.1: Anpassung von Langmuir-Freundlich-Funktionen an die Titrationskurve aus Abbildung (3.1): Langmuir (\cdots), einfache (---), doppelte (---), dreifache (---), vierfache (---) Langmuir-Freundlich-Isotherme, experimentelle Daten (O).

Auch mit einer Langmuir-Freundlich-Isotherme erhält man systematische Abweichungen zwischen den berechneten und den experimentellen Werten, siehe Abbildung (3.7). Mit Hilfe einer bimodalen Langmuir-Freundlich-Isotherme können sowohl

die Systematik als auch die absoluten Abweichungen (auf maximal 3 %) reduziert werden. Weitere Optimierungsversuche durch eine Überlagerung von drei bzw. vier Langmuir-Freundlich-Isothermen zur Beschreibung der experimentellen Daten verbessern die Anpassungen nicht. Stattdessen wird die Varianz der Parameter immer größer. Die wichtigsten Ergebnisse der Protonierung von Pektin werden in Tabelle 6.1 zusammengefaßt.

Tabelle 6.1: Aus den Anpassungen ermittelte mittlere Stabilitätskonstanten $K_{m,H}$, Heterogenitätsfaktoren b und Gesamtmenge an protonierbaren Gruppen L_0 in mmol/g Pektin für die Protonierung von Pektin (Einwaagekonzentration. $c = 2$ g/l).

Modell	KCl_0 / M	$\log(K_{m,H}/M^{-1})$	b	L_0 / mmol/g
Langmuir	-	$\log(K_H/M^{-1}) = 3.85$	-	2.14
	0.1	$\log(K_H/M^{-1}) = 3.74$	-	2.03
Langmuir-Freundlich	-	$\log(K_{m,H}/M^{-1}) = 3.96$	0.53	2.06
	0.1	$\log(K_{m,H}/M^{-1}) = 3.67$	0.87	1.81
bimodale Langmuir-Freundlich	-	$\log(K_{m,H1}/M^{-1}) = 3.89$ $\log(K_{m,H2}/M^{-1}) = 4.20$	$b_1 = 0.63$ $b_2 = 0.36$	$L_0 = 2.04$ $c_1 = 1.43$ $c_2 = 0.61$
	0.1	$\log(K_{m,H1}/M^{-1}) = 3.77$ $\log(K_{m,H2}/M^{-1}) = 4.12$	$b_1 = 0.83$ $b_2 = 0.46$	$L_0 = 1.89$ $c_1 = 1.33$ $c_2 = 0.56$

Bei allen Modellen erhält man für die Gesamtmenge an protonierbaren Gruppen das gleiche Ergebnis. Die experimentellen Daten werden am besten mit einer monomodalen Langmuir-Freundlich-Isotherme beschrieben, da sich bei einer bimodalen Funktion die Stabilitätskonstanten nur um den Faktor zwei unterscheiden und die Einführung der drei weiteren Parameter nicht zu einer wesentlichen Verbesserung der Anpassungen führt.

Desweiteren konnte im Rahmen der Untersuchungen festgestellt werden, dass die Protonierungskonstante durch die Zugabe von Inertsalz beeinflusst wird: sowohl die mittlere Stabilitätskonstante $K_{m,H}$ als auch die Heterogenität der Langmuir-Freundlich-Isotherme nehmen mit zunehmender Salzkonzentration ab. Dies wird in Abbil-

dung (6.2) dargestellt (siehe auch Tabelle 3.3), in der die der Langmuir-Freundlich-Isothermen entsprechende Sips-Verteilung der pK -Werte aufgetragen ist. Außerdem ist der Verlauf einer Verteilungsfunktion gezeigt, die durch inverse Transformation der Protonierungsisotherme mit Hilfe des Programms CONTIN bestimmt wurde.

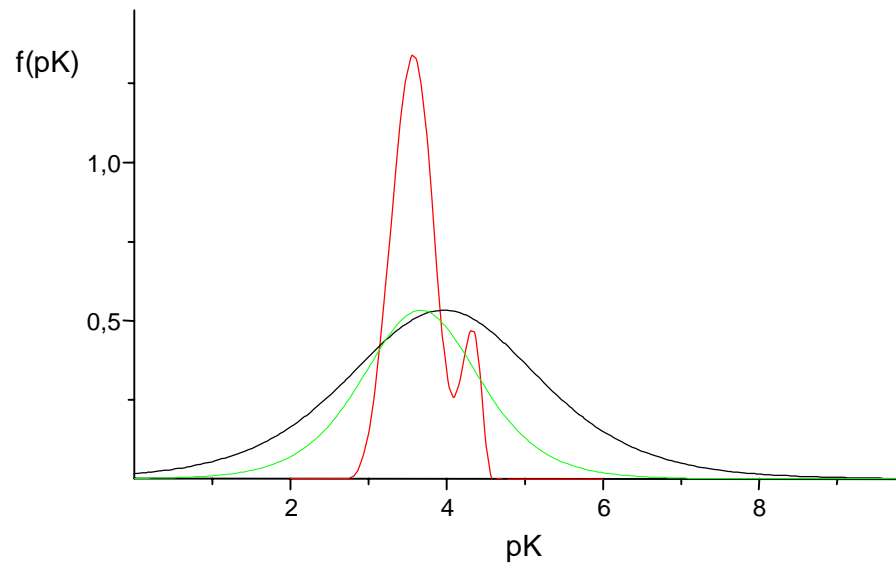


Abb. 6.2: Sips-Verteilungsfunktion der Protonierungskonstanten für eine Pektinlösung der Einwaagekonzentration $c = 2$ g/l: ohne Zusatz von Inertsalz (—) und bei Zusatz von 0.1 M KCl (—). Die rote Kurve stellt die mit dem Programm CONTIN berechnete Verteilungsfunktion bei Zusatz von 0.1 M KCl dar (—).

Der Einfluß des Inertsalzes ist auf die konkurrierende Bindung der Kaliumionen an die Carboxylatgruppen zurückzuführen. Dabei kommt es zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht, die die Oberflächenladung des Polymers herabsetzt. Dies führt zu einer Verringerung der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Bindungsstellen, da die einzelnen Carboxylatgruppen besser voneinander abgeschirmt werden, und damit zu einer engeren Verteilung der Protonierungskonstanten führen. Bei einer Inertsalzkonzentration von 0.1 M sind bei der mit dem Programm CONTIN berechneten Verteilungsfunktion zwei Maxima zu erkennen (siehe Abbildung (6.2)). Jedoch ist der Beitrag des zweiten Peaks so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Protonierung von Pektin mit einer monomodalen Verteilung des pK -Wertes gut beschrieben wird.

6.2 Komplexierungsgleichgewicht

Um Aussagen über die Stabilitätskonstante der Nickelkomplexierung von Pektin zu erhalten, wurden photometrische Titrations von Pektinlösungen mit Nickelnitrat und Murexid als Metallindikator durchgeführt.

Nimmt man an, dass die Bindung von Nickelionen an Pektin als Bildung vieler Komplexe entlang der Polymerkette beschrieben werden kann, existieren analog zur Protonierung sekundäre Effekte, die den Belegungsgrad des Polymers mit Metallionen beeinflussen. Aus diesem Grunde werden Langmuir-Freundlich-Isothermen zur quantitativen Beschreibung herangezogen, bei denen der Heterogenitätsparameter b die sich aus den Polyelektrolyteffekten und Konformationsänderungen ergebenden sekundären Effekte berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 zusammengefaßt.

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Langmuir-Freundlich Anpassungen für verschiedene pH-Werte; $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $Mu_0 = 0.07 \text{ mM}$.

pH	$\log (K_{m, \text{NiP}}/\text{M}^{-1})$	b	$[\text{NiP}]_{\text{max}} / \text{mM}$	$[\text{NiP}]_{\text{max}}/L_0$
7	4.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1	2.1 ± 0.2	0.51
6	4.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1	2.3 ± 0.2	0.56
5	3.9 ± 0.1	1.1 ± 0.1	2.0 ± 0.2	0.49
4	3.8 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.6 ± 0.2	0.39

$[\text{NiP}]_{\text{max}}$ ist die Konzentration an Nickelionen, die maximal an Pektin gebunden werden. L_0 ist die Gesamtkonzentration an Carboxylgruppen. Der Quotient $[\text{NiP}]_{\text{max}}/L_0$ zeigt daher, dass über den gesamten pH-Bereich ein Nickelion an zwei Carboxylgruppen der Pektinkette bindet. Die mittlere Stabilitätskonstante $K_{m, \text{NiP}}$ nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender Protonenkonzentration ab, da die konkurrierende Bindung der Protonen bei der Anpassung nicht berücksichtigt wurde. Die Werte für den Heterogenitätsparameter b liegen alle nahe $b = 1$ (entsprechend einer diskreten Bindungskonstante). Bei $\text{pH} = 4$ und einem b -Wert von 1.3 deuten sich kooperative Beiträge an. Dieser kooperative Effekt zeigt sich ebenfalls, wenn die Bindungsisotherme linear aufgetragen wird (siehe Abbildung (6.3)). Bei kleinen Nickelkonzentrationen erkennt man bei einer linearen Auftragung den für einen kooperativen Effekt charakteristischen, verzögerten Anstieg der Bindungsisotherme.

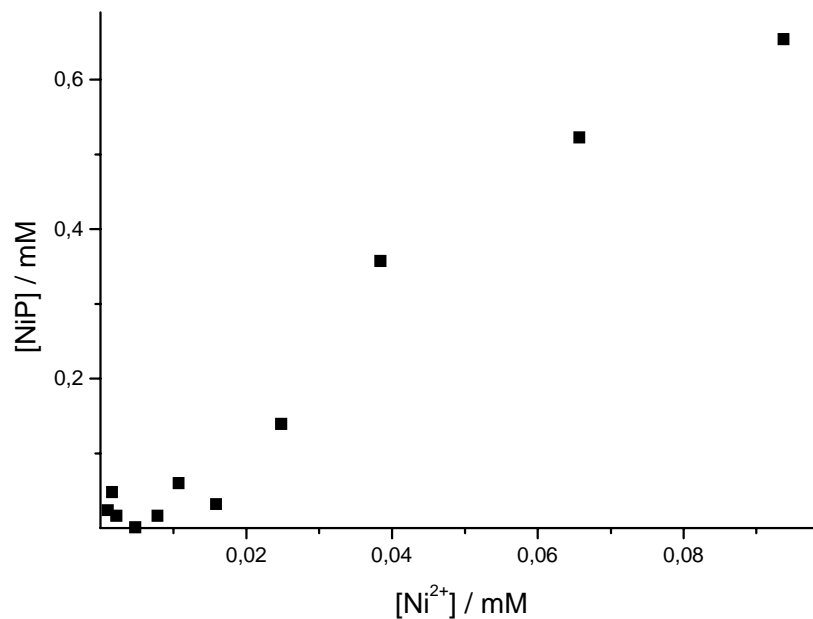


Abb. 6.3: Auftragung der gebundenen Nickelionen $[NiP]$ gegen die freie Nickelionenkonzentration $[Ni^{2+}]$ bis zu einer Nickeleinwaagekonzentration von $Ni_0 = 0.75 \text{ mM}$, um den Betrag von kooperative Effekte hervorzuheben; $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $pH = 4$, $Mu_0 = 0.07 \text{ mM}$.

Die Zugabe von Inertsalz beeinflusst das Komplexierungsgleichgewicht von Nickelionen mit Pektin wesentlich stärker als das Protonierungsgleichgewicht. Besonders die Anzahl an Bindungsstellen nimmt mit zunehmender Kaliumkonzentration stark ab. Bei einer Konzentration von $KCl_0 = 0.1 \text{ M}$ ist die Abschirmung der Carboxylgruppen durch Kaliumionen so groß, dass keine Bindung der Nickelionen am Pektin mehr zu beobachten ist (siehe Tabelle 3.7).

Folglich ist das wichtigste Ergebnis, dass im Bereich von $pH = 4$ bis $pH = 7$ die Komplexierung von Nickelionen mit Pektin durch die Bindung von einem Nickelion an zwei Carboxylatgruppen beschrieben werden kann. Die Anpassung mit einer Stabilitätskonstanten ($K_{m,NiL} = 10^4 \text{ M}^{-1}$, $b \approx 1$), entsprechend einer Langmuir-Isotherme, beschreibt die Ergebnisse zufriedenstellend.

6.3 Kalorimetrische Messungen

Mit Hilfe der kalorimetrischen Messungen werden die thermodynamischen Parameter der Nickel-Pektin-Komplexierung bestimmt. Bei $pH = 7$ kann die Protonierung der Pektinkette vernachlässigt werden, so dass die Reaktionsenthalpie der Komplexie-

nung von deprotonierten Carboxylgruppen mit Nickelionen Reaktion (I) zugeordnet werden kann.



Aus der bei pH = 4 bestimmten Reaktionsenthalpie kann die Reaktionsenthalpie der Protonenübertragung von einem vollständig protonierten Polymer auf ein Pufferion Pu^- (Reaktion (II)) abgeschätzt werden:



Dabei wird angenommen, dass bei pH = 4 etwa 60 % der Carboxylgruppen des Pektins deprotoniert und etwa 40 % protoniert vorliegen. Dementsprechend sind 60 % der gemessenen Reaktionsenthalpie der Reaktion (I) und 40 % der Reaktion (II) zuzuordnen:

$$\Delta_r H_{\text{NiL}}^0 = 0.6 \cdot \Delta_r H_{\text{H,a}} (\text{Reaktion(I)}) + 0.4 \cdot \Delta_r H_{\text{NiL}} (\text{Reaktion(II)})$$

Aus den Messergebnissen für pH = 4 ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von $\Delta_r H_{\text{NiL}} = -1.3 \text{ kJ/mol}$ und damit für die Übertragung eines Protons auf ein Pufferion Pu^- $\Delta_r H_{\text{H,a}} = -18 \text{ kJ/mol}$. Mit diesen Werten kann auch die Abnahme der gemessenen Reaktionsenthalpien bei pH = 6 und pH = 5 erklärt werden.

Desweiteren werden bei den kalorimetrischen Untersuchungen Stabilitätskonstanten berechnet, die in Tabelle 6.3 den Ergebnissen der photometrischen Messungen gegenübergestellt werden.

Tabelle 6.3: Bindungsparameter für das System Nickel / Pektin in Abhängigkeit vom pH-Wert (K_{NiL} , $\Delta_r H_{\text{NiL}}^0$, $\Delta_r S_{\text{NiL}}^0$ und n); $L_0 = 1 \text{ mM}$, $\text{Ni}_0 = 10 \text{ mM}$, $[\text{Puffer}]_0 = 2 \text{ mM}$.

pH	$\log(K_{\text{NiL}} / \text{M}^{-1})$ photometrisch	$\log(K_{\text{NiL}} / \text{M}^{-1})$ kalorimetrisch	$\Delta_r H_{\text{NiL}}^0 / (\text{kJ/mol})$	$\Delta_r S_{\text{NiL}}^0 / (\text{J/mol}\cdot\text{K})$
4	3.8 ± 0.1	4.0 ± 0.1	-1.8 ± 0.5	82 ± 5
5	3.9 ± 0.1	4.0 ± 0.1	4.2 ± 0.5	95 ± 5
6	4.1 ± 0.1	4.2 ± 0.1	5.1 ± 0.5	115 ± 5
7	4.1 ± 0.1	4.3 ± 0.1	5.5 ± 0.5	123 ± 5

Potentiometrisch und kalorimetrisch werden in guter Näherung die gleichen Werte für die Komplexbildungskonstanten ermittelt. Ebenso kann angenommen werden, dass beide Methoden im Hinblick auf die Messgenauigkeit gleich sind. Ähnlich gute Übereinstimmung erhält man, wenn man die stöchiometrischen Faktoren der beiden Me-

thoden vergleicht (siehe Tabelle 3.5 und Tabelle 3.8): im pH-Wert Bereich von pH = 7 bis pH = 5 erhält man mit beiden Methoden eine 1:2 Stöchiometrie. Zu Abweichungen kommt es lediglich bei pH = 4. Laut den kalorimetrischen Ergebnissen wird bei pH = 4 ein Nickelion von acht Carboxylgruppen komplexiert, während die Ergebnisse der photometrischen Messungen andeuten, dass ein Nickelion an etwa drei Carboxylgruppen bindet.

Folglich können mit den kalorimerischen Messungen die komplexiometrisch bestimmten Gleichgewichtsparameter bestätigt werden.

6.4 Viskositätsmessungen

Die wichtigsten rheologischen Eigenschaften der Pektinlösungen werden in der folgenden Abbildung zusammengefaßt:

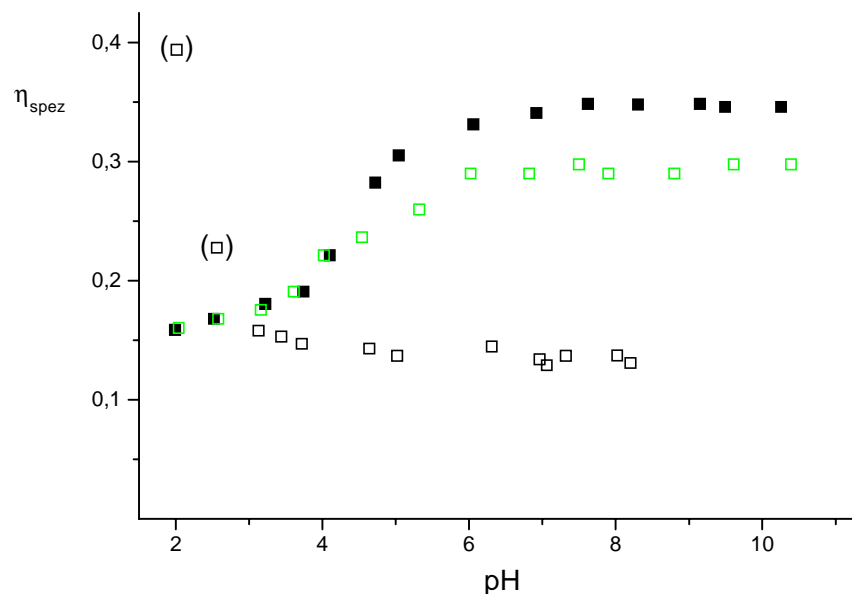


Abb. 6.4: Spezifische Viskosität η_{spez} in Abhängigkeit vom pH-Wert für einer Pektinlösung der Einwaagekonzentration $c = 2 \text{ g/l}$ (■); bei Zugabe von $\text{Ni}_0 = 0.6 \text{ mM}$ (□) und bei Zugabe von $\text{KCl}_0 = 0.1 \text{ M}$ (□).

In Abhängigkeit von der Protonenkonzentration zeigt sich ein für Polyelektrolyte charakteristisches Bild: bei steigendem pH-Wert nimmt die spezifische Viskosität der Lösung zu^[82]. Dieser Effekt ist auf folgende Strukturänderung zurückzuführen: bei pH ≈ 2 kann die Struktur des Polyelektrolyten als Knäuel angenommen werden. Eine pH-Wert-Erhöhung hat durch die Deprotonierung der Carboxylgruppen ein elektri-

sches Aufladen des Polymers zur Folge, das aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen der Ladungen untereinander zu einer Streckung der Struktur führt. Die „Stäbchen“-Lösung, die bei der vollständig ionisierten Form des Pektin angenommen wird, hat eine höhere Viskosität als die „Knäuel“-Lösung. Desweiteren ist anhand Abbildung (6.4) erkennbar, dass der Konformationsübergang von „Stäbchen“ auf „Knäuel“ durch einen Überschuß an Kaliumionen, der eine Ladungsabschirmung der negativ geladenen Carboxylatgruppen verursacht, erzwungen werden kann. Selbst kleine Nickelionenkonzentrationen führen dazu, dass neben deprotonierten Carboxylgruppen auch positiv geladene NiL_n -Spezies existieren, die die Ladungsdichte am Polymer reduzieren, so dass insgesamt eine kompaktere Form eingenommen wird. Viskositätsmessungen bei variabler Nickelionenkonzentration wurden durchgeführt, um eine mögliche Konformationsänderung der Polymerstruktur bei der Komplexbildung mit Metallionen zu erkennen. In Abbildung (6.5) werden die Abbildungen (4.7) und (5.1) überlagert, um den Einfluß der Viskositätsänderungen auf die kinetischen Messungen hervorzuheben.

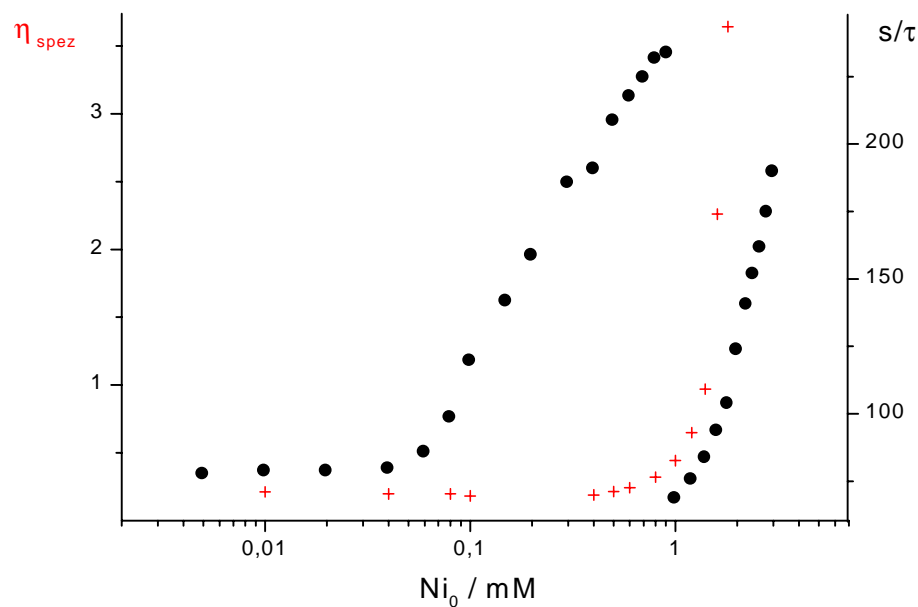


Abb. 6.5: Spezifische Viskosität η_{spez} (+, linke Ordinate) und reziproke Relaxationszeit $1/\tau$ (●, rechte Ordinate) in Abhängigkeit von der Nickeleinwaagekonzentration; $c = 2 \text{ g/l}$, $I = 0,01 \text{ M}$ und $\text{pH} = 4$.

Ab einer Nickeleinwaagekonzentration von $\text{Ni}_0 \approx 1 \text{ mM}$ nimmt die spezifischen Viskosität stark zu. Dieser Anstieg ist auf Quervernetzungen von Polysaccharidketten zurückzuführen. So führt die intermolekulare Bindung von zweiwertigen Metallkationen M^{2+} mit zwei Carboxylatgruppen zweier Makromoleküle, verstärkt durch Ringsauerstoffe und verbrückende Sauerstoffe, zu der Bildung von Dimeren und Multi-

kettenaggregaten^[74]. Folglich verursacht die charakteristische Überlappung der Polymerketten die sprunghafte Zunahme der Relaxationszeit.

6.5 Kinetische Messungen

Temperaturabhängige Messungen der Kinetik bei pH = 3 und pH = 5 liefern wichtige Hinweise auf die Natur der beobachteten Relaxationsprozesse. Als erstes fundamentales Ergebnis kann festgehalten werden, dass bei pH-Werten von $\text{pH} \leq 3.5$ sowohl der Wert der reziproken Relaxationszeit als auch der Wert der scheinbaren Aktivierungsenergie darauf hinweisen, dass die Bildung des innersphere Komplexes beobachtet wird. Für die scheinbare Aktivierungsenergie wird ein Wert von $E_A^\# = 67 \text{ kJ/mol}$ bestimmt. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den Literaturwerten^[77] für die Bildung des innersphere Komplexes überein, bei der der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Wasseraustausch am Nickelion ist. Die reziproken Relaxationszeiten für die Bildung des innersphere Komplexes sollten im Bereich von $1/\tau = 6 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ liegen. Dies trifft ebenfalls für die Untersuchungen bei pH-Werten von $\text{pH} \leq 3.5$ zu.

Bei höheren pH-Werten sind sowohl die scheinbare Aktivierungsenergie als auch die reziproken Relaxationszeiten des beobachteten Effektes zu klein, als dass er der Bildung des innersphere Komplexes zugeordnet werden kann. Ein Wert von $E_A^\# = 23 \text{ kJ/mol}$ deutet eher auf einen transportkontrollierten Effekt hin. Um den Einfluß möglicher Konformationsänderungen bei den kinetischen Messungen hervorzuheben, werden in Abbildung (5.6) die Abbildungen (4.5) und (5.5) überlagert. Man erkennt anhand der Abbildung, dass die spezifische Viskosität ab $\text{pH} \approx 3.5$ zunimmt. Diese Erhöhung der Viskosität wird darauf zurückgeführt, dass die Nickelionenkonzentration und der Ladungsgrad am Polymer groß genug sind, um ein intra- und intermolekulares Netzwerk auszubilden. Die Ausbildung des Netzwerks ist mit einer drastischen Abnahmen der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden.

Das heißt, die intermolekulare Vernetzung der Polymerketten nimmt zu. Die Geschwindigkeit dieser Strukturänderung hängt vom Ionisierungsgrad des Polymers ab. Daher wird angenommen, dass die Geschwindigkeitskonstante vom Ionisierungsgrad der Pektinkette abhängt (siehe Kapitel (5.4)).

Erst mit diesen Annahmen können die experimentellen Daten der Nickel- und Pektinabhängigkeit zufriedenstellend beschrieben werden. Die im Vergleich zu den anderen Modellen größeren Abweichungen bei der Protonenabhängigkeit können auf die variierende Ionenstärke zurückgeführt werden.

6.6 Bindung von Nickelionen im Xylem

Im physiologisch relevanten Bereich von $5 \leq \text{pH} \leq 7$ erhält man aus den Bindungsisothermen die mittleren Stabilitätskonstanten der Nickelkomplexierung. In Tabelle 6.4 werden die Ergebnisse für Pektin zusammengefaßt und mit kleinen Liganden verglichen, die in großen Konzentrationen im Xylemsaft vorliegen.

Tabelle 6.4: Stabilitätskonstanten der Nickelkomplexierung von Pektin, verglichen mit denen gegenüber kleinen Liganden, die in großen Konzentrationen im Xylemsaft enthalten sind.

	$\log(K_{\text{NiL1}}/\text{M}^{-1})$ einzähnig	$\log(K_{\text{NiL2}}/\text{M}^{-1})$ zweizähnig
Pektin	-	4.1
Malonsäure ^[83]	-	4.0
Zitronensäure ^[84]	5.2	-
Histidin ^[85]	8.6	6.8

Zusammengefaßt kann bezüglich der Bindung von Nickelionen an Pektin - als Hauptbestandteil der Xylemwände - festgehalten werden, dass aufgrund der großen Stabilitätskonstanten der kleineren Liganden (Malonsäure, Zitronensäure bzw. Histidin) Nickelionen überwiegend in komplexierter Form im Xylemsaft verbleiben. Die Bindung der Nickelionen an den Carboxylgruppen der Xylemwände ist im Vergleich dazu nicht stark genug, um langfristig in der stationären Phase eingelagert werden zu können.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung von Nickelionen mit Xylembestandteilen untersucht, um Informationen über Bindungsform und Mobilität der Schwermetallionen in Pflanzen zu erhalten. Pektin, als Hauptbestandteil der Xylemwände, wurde als Modellsubstanz ausgewählt, da es den größten Anteil an potentiellen Bindungsstellen für die im Xylemsaft gelösten Kationen zur Verfügung stellt. Abbildung (6.1) zeigt einen Ausschnitt aus der Pektinkette.

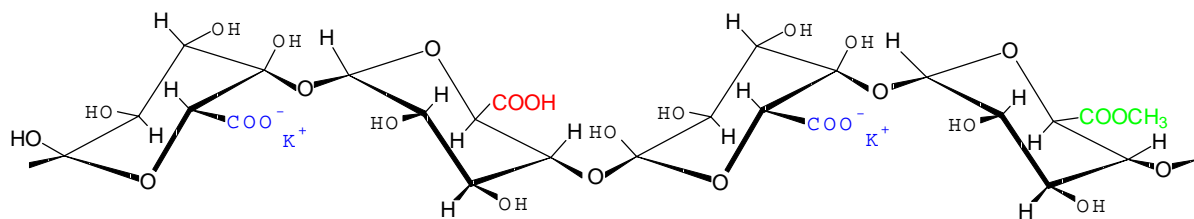


Abb. 7.1: Schematischer Ausschnitt eines Pektinmoleküls mit den verschiedenen Carboxylgruppen als Bindungsstellen.

Um die Komplexierung der Nickelionen durch das Polymer diskutieren zu können, wurde zunächst der genaue Gehalt an als Bindungsstellen fungierenden Carboxylatgruppen potentiometrisch bestimmt. Anschließend wurde kompleximetrisch die Konzentration an gebundenen Nickelionen ermittelt.

Zur quantitativen Beschreibung der Bindungsverhältnisse müssen die durch die polymere Struktur des Liganden bedingten Eigenschaften berücksichtigt werden. Die Komplexierungsgleichgewichte der einzelnen Bindungsstellen können nicht durch diskrete Konstanten beschrieben werden, da die Bindung an eine Carboxylatgruppe durch elektrostatische Wechselwirkungen mit benachbarten besetzten und freien Gruppen beeinflusst wird. Zusätzlich müssen sekundären Effekte wie Polyelektrolyteigenschaften und Konformationsänderungen berücksichtigt werden. Deshalb ist eine quantitative Beschreibung der Bindungskonstanten nur durch Verteilungsfunktionen möglich.

Sowohl das Protonierungsgleichgewicht als auch die Komplexierung von Nickelionen mit Pektin kann mit Hilfe einer Sips-Verteilung, die einer Langmuir-Freundlich-Isotherme entspricht, zufriedenstellend beschrieben werden. Dementsprechend erhält

man aus einer Titration die folgenden drei Parameter: die Gesamtzahl an Bindungsstellen L_0 , die mittlere Bindungskonstante $K_m = 10^4 \text{ M}^{-1}$ und den Heterogenitätsparameter b . Bei allen Säuretitrationen erhält man den gleichen Wert für die Gesamtzahl an protonierbaren Carboxylatgruppen $L_0 = 2.05 \text{ mmol/g Pektin}$.

Bei den Titrations mit Nickelnitrat erhält man für den Bereich $\text{pH} \geq 5$ eine maximale Konzentration an Bindungsstellen, die der Hälfte der Gesamtzahl an protonierbaren Gruppen entspricht. Das heißt, ein Nickelion bindet an zwei Carboxylatgruppen. Beide Gleichgewichte werden in gleicher Weise durch die Anwesenheit von Kaliumionen beeinflusst: die Stabilitätskonstanten nehmen aufgrund der konkurrierenden Bindung der Kaliumionen ab. Bei einer Konzentration von 0.1 M Kaliumchlorid ist der Einfluß derart stark, dass eine Nickelkomplexierung am Pektin nicht mehr beobachtet werden kann.

Zur Beschreibung des Gleichgewichts werden zusätzlich kalorimetrische Messungen durchgeführt, die die Berechnung der Bindungsenthalpien und -entropien für die Komplexierung von Nickelionen an Pektin ermöglichen. Dabei werden gleichzeitig die Stabilitätskonstanten und die Werte der stöchiometrischen Faktoren ermittelt. Diese stimmen im Bereich von $\text{pH} = 7$ bis $\text{pH} = 5$ sehr gut mit den Ergebnissen der photometrischen Titrations überein.

Sowohl die kompleximetrischen als auch die kalorimetrischen Messungen zeigen, dass bei pH -Werten unterhalb von $\text{pH} = 5$ ist die Beeinflussung der Komplexierung durch die zunehmend protonierten Carboxylgruppen am Pektin derart groß, dass sie bei der quantitativen Auswertung nicht mehr vernachlässigt werden kann.

Die viskosimetrischen Untersuchungen von Pektinlösungen zeigen in Abhängigkeit von der Protonenkonzentration eine Konformationsänderung des Polymers, die auf einen Übergang Knäuel / Stäbchen zurückgeführt wird. Bei Zugabe eines Nickelsalzes ($\text{Ni}_0 \geq 1 \text{ mM}$) zu einer Pektinlösung beobachtet man eine starke Zunahme der Viskosität, die mit einer Gelierung verbunden ist. Der Anstieg ist auf Quervernetzungen von Polysaccharidketten zu Dimeren und Multikettenaggregaten zurückzuführen. Diese Konformations- und Strukturänderungen beeinflussen die Kinetik der Reaktionen von Nickelionen mit Pektin.

Bezüglich der Frage nach der Mobilität der Nickelionen im Xylemsaft, die zu Anfang der Arbeit gestellt wurde, kann festgehalten werden, dass Nickelionen überwiegend in Form von Komplexen mit kleinen Liganden im Xylemsaft vorliegen und damit mobil bleiben. Die Bindung an die Carboxylgruppen der Xylemwände ist nicht stark genug, um Nickelionen in größerem Maße in der stationären Phase einzulagern.

8 LITERATUR

- [1] C. Nabais, H. Freitas, J. Hagemeyer, S. Breckle, *Plant and Soil*, **1996**, 183, 181-185.
- [2] A. Caesalpino, *De Plantis*, Vol. 46, Florenz **1583**.
- [3] G.T. Faust, J.J. Fahey, *The serpentine group minerals*, **1962**, 384, 1-91.
- [4] R. L. Mitchell, *Trace Elements in Soils*, 2. Ed., Reinhold Publishing Co., New York **1964**, 320-368.
- [5] R. Brooks, *Serpentine and its vegetation*, Dioscorides Press, Portland **1985**.
- [6] E. Menezes de Sequeira, *Agron. Lusit.*, **1982**, 30, 115-154.
- [7] D. Fengel, G. Wegener, *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, W. de Gruyter Verlag, Berlin **1989**.
- [8] J.M. Uprichard, *Holzforschung*, **1971**, 25, 97-105.
- [9] O. Osonubi, R. Oren, K.S. Werk, E.D. Schulze, H. Heilmies, *Oecologia*, **1988**, 77, 1-6.
- [10] P.J. Florijn, J.A. Nelemans, M.L. Van Beusichem, *Plant and Soil*, **1993**, 154, 103-109.
- [11] C.J. Clark, P.T. Holland, G.S. Smith, *Ann. Bot.*, **1986**, 58, 353-362.
- [12] B.E. Cutter, R.P. Guyette, *J. Environ. Qual.*, **1993**, 22, 611-619.
- [13] V. Glavac, H. Koenies, U. Ebben, *Trees*, **1990**, 4, 75-80.
- [14] R.M. Welch, *J. Plant Nutr.*, **1981**, 3, 345-356.
- [15] A.J. Anderson, D.R. Meyer, F.K. Mayer, *Aust. J. Agric. Res.*, **1973**, 24, 557-571.
- [16] A. Läuchli, R.L. Bielecki, *Encyclopedia of Plant Physiology, New Series*, Springer Verlag, Berlin **1983**.
- [17] R.G. Winkler, J.C. Polacco, D.L. Eskew, R.M. Welch, *Plant Physiol.*, **1983**, 72, 262-263.
- [18] V.R. Klucas, F.J. Hanus, S.A. Russell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1983**, 90, 2253-2257.
- [19] H. Marschner, *Mineral Nutrition of Higher Plants*, Acad. Press, London **1986**.
- [20] F. Will, *Flüssiges Obst*, **1997**, 6, 301-305.
- [21] G.O. Aspinall, *Polysaccharides*, Pergamon Press, Oxford **1970**.

-
- [22] B.R. Thakur, K. Rakesh, K. Singh, A.K. Handa, *Crit. Rev. in Food Sci. and Nut.*, **1997**, 37(1), 47-73.
- [23] R. Kohn, B. Larsen, *Acta Chem. Scand.*, **1972**, 26, 2455.
- [24] D.A. Rees, E.J. Welsh, *Angew. Chem.*, **1977**, 89, 228-239.
- [25] R.H. Walter, *The Chemistry and Technology of Pectin*, Academic Press, New York **1991**.
- [26] G.T. Grant, E.R. Morris, D.A. Rees, P.J.C. Smith, D. Thom, *FEBS Lett.*, **1973**, 32, 195.
- [27] P. Ihlenfeldt, *Produktinformation zu P9311*, Sigma-Aldich Chemie GmbH, Deisenhofen, **1996**.
- [28] R.G. Bates, *J. Res. Natn. Bur. Stand.*, **1932**, 36, 2689.
- [29] Shimadzu Scientific Instruments, *UVPC Manual*, 4. Ausgabe, Columbia USA **1995**.
- [30] Hewlett Packard 8543, *Reference Manual*, 1st edition, Waldbronn **1995**.
- [31] J. Brandts, *Application Notes*, MircoCal Northampton **1983**.
- [32] T. Wiseman, S. Williston, J. Brandts, *Anal. Biochem.*, **1989**, 179, 131-137.
- [33] W. Knoche, G. Wiese, *Chem. Istr.*, **1973**, 5, 91.
- [34] R. J. Leatherbarrow, *Grafit Users Guide Vers. 3.0*, Erithacus Software Limited, **1992**.
- [35] MicroCal Software Inc., *Origin Users Manuel Vers. 5*, Northampton **1997**.
- [36] D. Kardel, D. Leisner, M. Lohrie, *Information zum FIT-Programm für AT-Rechner*, Bielefeld **1991**.
- [37] R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2nd ed. Butterworth, London, **1959**.
- [38] J. Buffle, *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*, Chichester, **1989**.
- [39] E. Tipping, *European. J. of Soil Science*, 46, **1995**, 77.
- [40] R. Sips, *J. Chem. Phy.*, **1948**, 16, 490.
- [41] J. Toth, W. Rudziński, A. Waksmundsku, M. Jaroniec, S. Sokolowsky, *Acta Chim. Hungar.*, **1974**, 82, 11.
- [42] S.W. Provender, *Comput. Phys. Commun.*, **1982**, 27, 213.
- [43] S. Haber-Pohlmeier, Andreas Pohlmeier, *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, 188, 377-386.
- [44] A. Cesaro, F. Delben, S. Paoletti, *Int. J. Biol. Macromol.*, **1990**, 12, 170-176.

- [45] M. Nagasawa, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 26, 519-536.
- [46] I. Kagawa, H.P. Gregor, *J. Polymer Sci.*, **1957**, 23, 477-484.
- [47] G.S. Manning, *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 870–877.
- [48] M. Fischer, W.Knoche, B.H. Robinson, J.H. MacLagan Wedderburn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1978**, 75, 119.
- [49] G. Geier, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1965**, 69, 617.
- [50] W. Knoche, N.H. Rees, *J. Chem. Ed.*, **1984**, 61(8), 724-726.
- [51] A. Malovikova, R. Kohn, *Collec. Czech. Chem. Commun.*, **1982**, 47, 702-708.
- [52] J. Mattei, J.C. Kwak, *Macromolecules*, **1986**, 19, 1663-1667.
- [53] Imke Hermeier, *Dissertation*, Bielefeld **1995**.
- [54] V.M. Dronnet, C.M. Renard, M.A. Axelos, J.-F. Thibault, *Carbohydr. Polym.*, **1996**, 30, 253-263.
- [55] C.W. Tibbits, A.J. MacDougall, *Carbohydr. Res.*, **1996**, 293, 235-249.
- [56] H. F. Fisher, N. Singh, *Methods in Enzymology*, **1987**, 259, 204 – 207.
- [57] J. Ladbury, B. Chowdhry, *Biocalorimetry*, Wiley & Sons, Chichester, **1998**.
- [58] T. Wiseman, S. Williston, J. Brandts, *Anal. Biochem.*, **1989**, 179, 131-137.
- [59] H. Abramovic, C. Klofutar, *Food Hydrocolloids*, **1998**, 12, 167 – 173.
- [60] J. F. Thibault, M. Rinaudo, *Biopolymers*, **1986**, 25, 455 – 468.
- [61] A. Cesaro, A. Ciana, F. Delben, G. Manzini, S. Paoletti, *Biopolymers*, **1982**, 21, 431 – 449.
- [62] T. S. Chen, M.A. Joslyn, *J. Colloid Interface Sci.*, **1967**, 25, 346 – 352.
- [63] N. Arslan, *J. Food Sci. Technol.*, **1995**, 32 (5), 381 – 385.
- [64] T. D. Chou, J. L. Kokini, *J. Food Sci.*, **1987**, 52, 1658 – 1664.
- [65] T. Tanglertpaibul, M. A. Rao, *J. Food Sci.*, **1987**, 52, 1642 – 1645.
- [66] M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 1712 – 1719.
- [67] G. G. Schultz, F. Blaschke, *Z. Elektrochem.*, **1941**, 47, 749 – 761.
- [68] M. Axelos, J. Thibault, J. Lefebvre, *Int. J. Biol. Macromol.*, **1989**, 11, 186 – 191.
- [69] A. Ibarz, J. Pagan, R. Miguelsanz, *J. Food Engng.*, **1992**, 15, 63 – 73.
- [70] N. Arslan, H. Togrul, *J. Food Engng.*, **1996**, 27, 191 – 201.
- [71] H. Abramovic, C. Klofutar, *Food Hydrocolloids*, **1998**, 12, 167 – 173.
- [72] M. A. Rao, M. J. Cooly, A. A. Vitali, *Food Technol.*, **1984**, 38(3), 113 – 119.
- [73] D. Parker, B. Schram, J. Plude, R. Moore, *Applied and Environmental Microbiology*, **1996**, 62 (4), 1208 - 1213.

-
- [74] K. Davarski, S. Manolov, I. Petrova, V. Mavrov, *J. Coord. Chem.*, **1994**, 33, 75 - 81.
- [75] B. U. Nielsen, H. Nielsen, S. Hvidt, *Ann. Trans. Nordic. Rheol. Soc.*, **1997**, 5, 15 – 17.
- [76] A. Malovikova, M. Rnaudo, M. Milas, *Biopolymers*, **1994**, 34, 1059 - 1064.
- [77] D.J. Hewkin, R. Prince, *Coord. Chem. Rev*, **1970**, 5, 45 –73.
- [78] M. Eigen, K. Tamm, *Zeit. f. Elektrochem., Ber. Buns. Ges. Phy. Chem.*, **1962**, 66, 93.
- [79] H. Diebler, M. Eigen, G. Ilgenfritz, G. Maass, R. Winkler, *Pure Appl. Chem.*, **1969**, 20, 93.
- [80] I. Hermeier, A. Pohlmeier, W. Knoche, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 788-794.
- [81] K. Jeffrey Johnson, *Numerical Methods in Chemistry*, M. Dekker Inc., New York, **1980**, 57-88.
- [82] Christian Fenn-Barabaß, *Dissertation*, Bielefeld **1996**.
- [83] B.H. Robinson, *Techniques of Chemistry*, Wiley, New York, **1986**, Vol VI (II), 7.
- [84] A. E. Martell, R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York, **1977**.
- [85] Burkard Goette, *Dissertation*, Bielefeld **2000**.

A ANHANG

A1 Potentiometrische Titrationsen

A 1.1 pH-Titration einer Pektinlösung zur Bestimmung der Protonierungskonstanten

Tabelle A 1.1: pH-Werte der in Kapitel 3.1 beschriebenen Titration von 40 ml einer Lösung, die 80 mg Pektin und 0.8 mmol Salzsäure enthält, mit 0.1 M Natronlauge.

V/ml	pH
0	1,807
0,16	1,810
0,32	1,816
0,48	1,826
0,64	1,839
0,80	1,852
0,96	1,866
1,12	1,880
1,36	1,902
1,44	1,910
1,52	1,918
1,60	1,926
1,68	1,934
1,76	1,942
1,84	1,951
1,92	1,959
2,00	1,968
2,08	1,977
2,16	1,986
2,24	1,995
2,32	2,004
2,40	2,014
2,48	2,023
2,56	2,033
2,64	2,043
2,72	2,053

V/ml	pH
2,80	2,063
2,88	2,073
2,96	2,084
3,04	2,095
3,12	2,106
3,20	2,118
3,28	2,129
3,36	2,141
3,44	2,153
3,52	2,165
3,60	2,178
3,68	2,191
3,76	2,205
3,84	2,218
3,92	2,232
4,00	2,247
4,08	2,262
4,16	2,277
4,24	2,293
4,32	2,309
4,40	2,326
4,48	2,344
4,56	2,361
4,64	2,380
4,72	2,399
4,80	2,419

V/ml	pH
4,88	2,440
4,96	2,461
5,04	2,484
5,12	2,507
5,20	2,531
5,28	2,556
5,36	2,582
5,44	2,610
5,52	2,638
5,60	2,665
5,68	2,695
5,76	2,728
5,84	2,761
5,92	2,796
6,08	2,873
6,24	2,957
6,40	3,054
6,56	3,172
6,72	3,303
6,88	3,439
7,04	3,572
7,20	3,696
7,36	3,814

V/ml	pH
7,52	3,950
7,68	4,123
7,84	4,327
8,00	4,583
8,16	4,981
8,32	6,830
8,48	10,330
8,64	10,675
8,80	10,862
8,96	10,990
9,12	11,087
9,28	11,165
9,44	11,230
9,60	11,286
9,76	11,336
9,92	11,380
10,08	11,420
10,24	11,456
10,40	11,490
10,56	11,521
10,72	11,551
10,88	11,579
11,04	11,605

A2 Komplexiometrische Messungen

A 2.1 Nickel-Murexid Gleichgewichtsmessungen bei pH = 7

Tabelle A 2.1: Gleichgewichtsabsorption wäßriger Nickel-Murexid-Lösungen in Abhängigkeit von der Nickeleinwaagekonzentration der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen komplexiometrischen Titration einer Pektinlösung mit Nickelnitrat bei pH = 7, pH = 6, pH = 5 und pH = 4; $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $\text{PIPES}_0 = 2 \text{ mM}$.

Ni_0 / mM	pH = 7	
	A(458 nm)	A(520 nm)
-	0,218	0,956
0,005	0,259	0,921
0,010	0,303	0,887
0,025	0,413	0,805
0,050	0,575	0,657
0,075	0,689	0,562
0,125	0,828	0,454
0,250	1,017	0,301
0,375	1,094	0,236
0,500	1,143	0,198
0,750	1,179	0,177
1,000	1,208	0,148
1,500	1,240	0,129
2,000	1,243	0,117
2,500	1,247	0,106
3,000	1,259	0,101
3,500	1,260	0,098
4,000	1,260	0,094

Ni_0 / mM	pH = 6	
	A(458 nm)	A(520 nm)
-	0,187	0,852
0,005	0,215	0,825
0,010	0,222	0,817
0,025	0,283	0,804
0,050	0,343	0,737
0,075	0,415	0,709
0,125	0,480	0,522
0,250	0,574	0,405
0,375	0,690	0,348
0,500	0,749	0,313
0,750	0,837	0,252
1,000	0,888	0,210
1,500	0,923	0,150
2,000	0,958	0,125
2,500	0,994	0,119
3,000	1,022	0,104
3,500	1,021	0,094
4,000	1,016	0,093

Ni ₀ / mM	pH = 5	
	A(458 nm)	A(520 nm)
-	0,221	0,923
0,005	0,228	0,898
0,010	0,238	0,876
0,025	0,280	0,853
0,050	0,340	0,803
0,075	0,388	0,747
0,125	0,481	0,685
0,250	0,647	0,579
0,375	0,764	0,469
0,500	0,877	0,420
0,750	0,975	0,327
1,000	1,058	0,280
1,500	1,111	0,210
2,000	1,154	0,175
2,500	1,212	0,157
3,000	1,261	0,142
3,500	1,284	0,130
4,000	1,268	0,117

Ni ₀ / mM	pH = 4	
	A(458 nm)	A(520 nm)
-	0,196	0,792
0,005	0,206	0,781
0,010	0,215	0,759
0,025	0,248	0,735
0,050	0,300	0,698
0,075	0,345	0,654
0,125	0,425	0,606
0,250	0,584	0,499
0,375	0,645	0,414
0,500	0,749	0,369
0,750	0,854	0,298
1,000	0,906	0,246
1,500	0,987	0,191
2,000	1,022	0,157
2,500	1,065	0,139
3,000	1,070	0,121
3,500	1,085	0,110
4,000	1,099	0,102

A 2.2 Nickel-Pektin-Murexid Gleichgewichtsmessungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

Tabelle A 2.2: Gleichgewichtsabsorption wässriger Nickel-Pektin-Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen kompleximetrischen Titration einer Nickel-Pektin-Lösung, $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $Ni_0 = 0.4 \text{ mM}$, $Mu_0 = 0.07 \text{ mM}$.

Nickel-Pektin-Murexid-Lösungen			Nickel-Murexid-Lösungen		
pH	A(458 nm)	A(520 nm)	pH	A(458 nm)	A(520 nm)
4,0	0,418	0,717	4,0	0,699	0,408
4,2	0,353	0,749	4,2	0,723	0,421
4,4	0,337	0,784	4,4	0,721	0,415
4,6	0,324	0,811	4,6	0,730	0,420
4,8	0,313	0,825	4,8	0,727	0,409
5,0	0,313	0,846	5,0	0,732	0,406
5,2	0,311	0,859	5,2	0,745	0,396
5,4	0,308	0,863	5,3	0,746	0,388

5,6	0,305	0,864	5,5	0,759	0,379
5,7	0,307	0,867	5,6	0,769	0,369
5,8	0,304	0,864	5,8	0,791	0,341
6,0	0,304	0,867	6,0	0,82	0,318
6,2	0,307	0,870	6,2	0,828	0,312
6,4	0,305	0,873	6,4	0,864	0,273
6,6	0,335	0,760	6,6	0,904	0,237
6,8	0,359	0,769	6,8	0,951	0,189
7,0	0,381	0,736	7,0	0,978	0,161
7,2	0,413	0,744	7,1	0,993	0,146

A 2.3 Nickel-Pektin-Murexid Gleichgewichtsmessungen in Abhängigkeit von der KCl-Konzentration

Tabelle A 2.3: Gleichgewichtsabsorption bei $\lambda = 458 \text{ nm}$ wässriger Nickel-Pektin-Lösungen in Abhängigkeit von der KCl-Konzentration der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen komplexiometrischen Titration einer Nickel-Pektin-Lösung bei verschiedenen pH-Werten, $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $Ni_0 = 0.75 \text{ mM}$, $Mu_0 = 0.07 \text{ mM}$.

KCl ₀ /M	A bei pH = 7	A bei pH = 6	A bei pH = 5	A bei pH = 4
-	0,723	0,418	0,408	0,414
0,01	0,812	0,464	0,426	0,438
0,02	0,875	0,502	0,454	0,450
0,03	0,924	0,533	0,472	0,460
0,04	0,947	0,556	0,489	0,465
0,05	0,967	0,574	0,500	0,476
0,06	0,975	0,591	0,511	0,478
0,07	0,992	0,600	0,521	0,484
0,08	1,004	0,614	0,528	0,488
0,09	1,000	0,618	0,532	0,486
0,10	1,011	0,628	0,539	0,489

A3 Kalorimetrische Messungen

A 3.1 Kalorimetrische Messungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

Tabelle A 3.1: Aufgenommene bzw. freigesetzte Wärmemenge pro zugegebener Nickelionen $dq/dn(\text{Ni}^{2+})_0$ der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen kalorimetrischen Titration einer Pektinlösung mit Nickelnitrat bei pH = 7; $L_0 = 1 \text{ mM}$, $\text{Ni}_0 = 10 \text{ mM}$, $\text{PIPES}_0 = 2 \text{ mM}$.

V/ μl	Ni_0 / mM	L_0 / mM	Ni_0/L_0	$dq/dn(\text{Ni}^{2+})/ \text{kJ/mol}$
2,00	0,015	0,999	0,015	5,479
8,02	0,073	0,993	0,074	5,415
8,02	0,131	0,987	0,133	5,357
8,02	0,189	0,981	0,193	5,162
8,02	0,246	0,975	0,253	4,867
8,02	0,303	0,970	0,313	4,663
8,02	0,360	0,964	0,374	4,278
8,02	0,417	0,958	0,435	3,732
8,02	0,473	0,953	0,496	3,253
8,02	0,528	0,947	0,558	2,999
8,02	0,584	0,942	0,620	2,588
8,02	0,639	0,936	0,682	2,262
8,02	0,693	0,931	0,745	1,718
8,02	0,748	0,925	0,808	1,440
8,02	0,802	0,920	0,872	1,086
8,02	0,855	0,914	0,935	0,901
8,02	0,908	0,909	0,999	0,662
8,02	0,961	0,904	1,064	0,508
8,02	1,014	0,898	1,129	0,469
8,02	1,066	0,893	1,194	0,305
8,02	1,118	0,888	1,259	0,192
8,02	1,170	0,883	1,325	0,190
8,02	1,221	0,877	1,391	0,101
8,02	1,272	0,872	1,458	0,074
8,02	1,322	0,867	1,525	0,095
8,02	1,372	0,862	1,592	0,056
8,02	1,422	0,857	1,660	0,052
8,02	1,472	0,852	1,728	0,031
8,02	1,521	0,847	1,796	-0,001
8,02	1,570	0,842	1,865	0,023
8,02	1,618	0,837	1,934	0,018
8,02	1,666	0,832	2,003	0,011
8,02	1,714	0,827	2,072	0,032

Tabelle A 3.2: Aufgenommene bzw. freigesetzte Wärmemenge pro zugegebener Nickelionen $dq/dn(\text{Ni}^{2+})_0$ der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen kalorimetrischen Titration einer Pektinlösung mit Nickelnitrat bei pH = 6; $L_0 = 1 \text{ mM}$, $\text{Ni}_0 = 10 \text{ mM}$, $\text{PIPES}_0 = 2 \text{ mM}$.

V/ μl	Ni_0 / mM	L_0 / mM	Ni_0/L_0	$dq/dn(\text{Ni}^{2+}) / \text{kJ/mol}$
2,00	0,015	0,999	0,015	5,119
8,02	0,073	0,993	0,074	5,044
8,02	0,131	0,987	0,133	4,801
8,02	0,189	0,981	0,193	4,424
8,02	0,246	0,975	0,253	4,391
8,02	0,303	0,970	0,313	4,076
8,02	0,360	0,964	0,374	3,848
8,02	0,417	0,958	0,435	3,253
8,02	0,473	0,953	0,496	3,021
8,02	0,528	0,947	0,558	2,826
8,02	0,584	0,942	0,620	2,422
8,02	0,639	0,936	0,682	1,974
8,02	0,693	0,931	0,745	1,588
8,02	0,748	0,925	0,808	1,203
8,02	0,802	0,920	0,872	0,968
8,02	0,855	0,914	0,935	0,773
8,02	0,908	0,909	0,999	0,616
8,02	0,961	0,904	1,064	0,489
8,02	1,014	0,898	1,129	0,299
8,02	1,066	0,893	1,194	0,234
8,02	1,118	0,888	1,259	0,177
8,02	1,170	0,883	1,325	0,138
8,02	1,221	0,877	1,391	0,109
8,02	1,272	0,872	1,458	0,090
8,02	1,322	0,867	1,525	0,061
8,02	1,372	0,862	1,592	0,043
8,02	1,422	0,857	1,660	0,051
8,02	1,472	0,852	1,728	0,038
8,02	1,521	0,847	1,796	0,056
8,02	1,570	0,842	1,865	0,017
8,02	1,618	0,837	1,934	0,026
8,02	1,666	0,832	2,003	0,017
8,02	1,714	0,827	2,072	-0,002
8,02	1,761	0,822	2,142	-0,001
8,02	1,809	0,817	2,213	-0,008

Tabelle A 3.3: Aufgenommene bzw. freigesetzte Wärmemenge pro zugegebener Nickelionen $dq/dn(\text{Ni}^{2+})_0$ der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen kalorimetrischen Titration einer Pektinlösung mit Nickelnitrat bei pH = 5; $L_0 = 1 \text{ mM}$, $\text{Ni}_0 = 10 \text{ mM}$, $\text{Acetat}_0 = 2 \text{ mM}$.

V/ μl	Ni_0 / mM	L_0 / mM	Ni_0/L_0	$dq/dn(\text{Ni}^{2+}) / \text{kJ/mol}$
2,00	0,015	0,999	0,015	3,701
8,02	0,073	0,993	0,074	3,730
8,02	0,131	0,987	0,133	3,630
8,02	0,189	0,981	0,193	3,314
8,02	0,246	0,975	0,253	2,948
8,02	0,303	0,970	0,313	2,542
8,02	0,360	0,964	0,374	2,230
8,02	0,417	0,958	0,435	2,149
8,02	0,473	0,953	0,496	1,948
8,02	0,528	0,947	0,558	1,806
8,02	0,584	0,942	0,620	1,639
8,02	0,639	0,936	0,682	1,465
8,02	0,693	0,931	0,745	1,238
8,02	0,748	0,925	0,808	0,960
8,02	0,802	0,920	0,872	0,693
8,02	0,855	0,914	0,935	0,532
8,02	0,908	0,909	0,999	0,366
8,02	0,961	0,904	1,064	0,191
8,02	1,014	0,898	1,129	0,117
8,02	1,066	0,893	1,194	0,079
8,02	1,118	0,888	1,259	0,052
8,02	1,170	0,883	1,325	0,037
8,02	1,221	0,877	1,391	0,004
8,02	1,272	0,872	1,458	0,002
8,02	1,322	0,867	1,525	0,003
8,02	1,372	0,862	1,592	-0,005
8,02	1,422	0,857	1,660	0,022
8,02	1,472	0,852	1,728	0,004
8,02	1,521	0,847	1,796	0,004
8,02	1,570	0,842	1,865	0,035
8,02	1,618	0,837	1,934	-0,001
8,02	1,666	0,832	2,003	0,008
8,02	1,714	0,827	2,072	0,033
8,02	1,761	0,822	2,142	0,034
8,02	1,809	0,817	2,213	0,022

Tabelle A 3.4: Aufgenommene bzw. freigesetzte Wärmemenge pro zugegebener Nickelionen $dq/dn(\text{Ni}^{2+})_0$ der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen kalorimetrischen Titration einer Pektinlösung mit Nickelnitrat bei $\text{pH} = 4$; $L_0 = 1 \text{ mM}$, $\text{Ni}_0 = 10 \text{ mM}$, $\text{Formiat}_0 = 2 \text{ mM}$.

V/ μl	Ni_0 / mM	L_0 / mM	Ni_0/L_0	$dq/dn(\text{Ni}^{2+}) / \text{kJ/mol}$
2,00	0,015	0,999	0,015	-5,750
8,02	0,073	0,993	0,074	-4,911
8,02	0,131	0,987	0,133	-3,929
8,02	0,189	0,981	0,193	-2,317
8,02	0,246	0,975	0,253	-1,078
8,02	0,303	0,970	0,313	-0,172
8,02	0,360	0,964	0,374	0,459
8,02	0,417	0,958	0,435	0,756
8,02	0,473	0,953	0,496	0,924
8,02	0,528	0,947	0,558	0,878
8,02	0,584	0,942	0,620	0,819
8,02	0,639	0,936	0,682	0,759
8,02	0,693	0,931	0,745	0,630
8,02	0,748	0,925	0,808	0,531
8,02	0,802	0,920	0,872	0,468
8,02	0,855	0,914	0,935	0,373
8,02	0,908	0,909	0,999	0,346
8,02	0,961	0,904	1,064	0,235
8,02	1,014	0,898	1,129	0,223
8,02	1,066	0,893	1,194	0,144
8,02	1,118	0,888	1,259	0,151
8,02	1,170	0,883	1,325	0,142
8,02	1,221	0,877	1,391	0,053
8,02	1,272	0,872	1,458	0,084
8,02	1,322	0,867	1,525	0,059
8,02	1,372	0,862	1,592	0,079
8,02	1,422	0,857	1,660	0,078
8,02	1,472	0,852	1,728	0,072
8,02	1,521	0,847	1,796	0,053
8,02	1,570	0,842	1,865	0,029
8,02	1,618	0,837	1,934	0,027
8,02	1,666	0,832	2,003	-0,001
8,02	1,714	0,827	2,072	0,010
8,02	1,761	0,822	2,142	0,017

A 3.2 Kalorimetrische Messungen mit verschiedenen Metallionen

Tabelle A 3.5: Aufgenommene bzw. freigesetzte Wärmemenge pro zugegebener Nickelionen $dq/dn(\text{Ni}^{2+})_0$ der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen kalorimetrischen Titration einer Pektinlösung mit Kaliumchlorid bei pH = 4; $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $\text{Ni}_0 = 40 \text{ mM}$, $\text{Formiat}_0 = 2 \text{ mM}$.

V/ μl	Ni_0 / mM	L_0 / mM	Ni_0/L_0	$dq/dn(\text{Ni}^{2+}) / \text{kJ/mol}$
2,00	0,059	3,994	0,015	-0,255
8,02	0,292	3,971	0,074	-0,259
8,02	0,525	3,948	0,133	-0,230
8,02	0,756	3,924	0,193	-0,240
8,02	0,986	3,901	0,253	-0,235
8,02	1,214	3,879	0,313	-0,221
8,02	1,441	3,856	0,374	-0,222
8,02	1,666	3,833	0,435	-0,204
8,02	1,890	3,811	0,496	-0,199
8,02	2,113	3,789	0,558	-0,197
8,02	2,334	3,766	0,620	-0,200
8,02	2,554	3,744	0,682	-0,180
8,02	2,773	3,722	0,745	-0,179
8,02	2,990	3,701	0,808	-0,168
8,02	3,206	3,679	0,872	-0,167
8,02	3,421	3,657	0,935	-0,149
8,02	3,634	3,636	0,999	-0,158
8,02	3,846	3,614	1,064	-0,159
8,02	4,056	3,593	1,129	-0,146
8,02	4,265	3,572	1,194	-0,154
8,02	4,472	3,551	1,259	-0,147
8,02	4,679	3,530	1,325	-0,141
8,02	4,884	3,510	1,391	-0,143
8,02	5,087	3,489	1,458	-0,138
8,02	5,289	3,468	1,525	-0,137
8,02	5,490	3,448	1,592	-0,126
8,02	5,689	3,428	1,660	-0,134
8,02	5,887	3,408	1,728	-0,134
8,02	6,084	3,387	1,796	-0,129
8,02	6,279	3,367	1,865	-0,124
8,02	6,473	3,348	1,934	-0,127
8,02	6,665	3,328	2,003	--

Tabelle A 3.6: Aufgenommene bzw. freigesetzte Wärmemenge pro zugegebener Nickelionen $dq/dn(\text{Ni}^{2+})_0$ der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen kalorimetrischen Titration einer Pektinlösung mit Magnesiumchlorid bei pH = 4; $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $\text{Ni}_0 = 40 \text{ mM}$, $\text{Formiat}_0 = 2 \text{ mM}$.

V/ μl	Ni_0/mM	L_0/mM	Ni_0/L_0	$dq/dn(\text{Ni}^{2+})/\text{kJ/mol}$
2,00	0,059	3,994	0,015	-0,198
8,02	0,292	3,971	0,074	-0,197
8,02	0,525	3,948	0,133	-0,219
8,02	0,756	3,924	0,193	-0,226
8,02	0,986	3,901	0,253	-0,262
8,02	1,214	3,879	0,313	-0,299
8,02	1,441	3,856	0,374	-0,320
8,02	1,666	3,833	0,435	-0,360
8,02	1,890	3,811	0,496	-0,378
8,02	2,113	3,789	0,558	-0,398
8,02	2,334	3,766	0,620	-0,403
8,02	2,554	3,744	0,682	-0,398
8,02	2,773	3,722	0,745	-0,408
8,02	2,990	3,701	0,808	-0,417
8,02	3,206	3,679	0,872	-0,422
8,02	3,421	3,657	0,935	-0,446
8,02	3,634	3,636	0,999	-0,420
8,02	3,846	3,614	1,064	-0,409
8,02	4,056	3,593	1,129	-0,424
8,02	4,265	3,572	1,194	-0,414
8,02	4,472	3,551	1,259	-0,407
8,02	4,679	3,530	1,325	-0,415
8,02	4,884	3,510	1,391	-0,409
8,02	5,087	3,489	1,458	-0,409
8,02	5,289	3,468	1,525	-0,391
8,02	5,490	3,448	1,592	-0,395
8,02	5,689	3,428	1,660	-0,388
8,02	5,887	3,408	1,728	-0,382
8,02	6,084	3,387	1,796	-0,380
8,02	6,279	3,367	1,865	-0,383
8,02	6,473	3,348	1,934	-0,364
8,02	6,665	3,328	2,003	-0,364
8,02	6,856	3,308	2,072	-0,363

A4 Viskositätsmessungen

A 4.1 Viskositätsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Tabelle A 4.1: Viskositäten η der in Kapitel 4.1 beschriebenen temperaturabhängigen Messungen einer Pektin-Nickelnitrat-Lösung; $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $Ni_0 = 0.4 \text{ mM}$, $\text{pH} = 4$.

T/K	K/T	$\eta/(\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1})$	$\ln(\eta/(\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}))$
288	0,00347	0,00154	-6,474
293	0,00340	0,00140	-6,572
298	0,00336	0,00128	-6,661
303	0,00329	0,00116	-6,760
308	0,00324	0,00106	-6,847
313	0,00319	0,00099	-6,917

Tabelle A 4.2: Viskositäten η der in Kapitel 4.1 beschriebenen temperaturabhängigen Messungen einer Pektin-Nickelnitrat-Lösung; $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $Ni_0 = 1.4 \text{ mM}$, $\text{pH} = 4$.

T/K	K/T	$\eta/(\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1})$	$\ln(\eta/(\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}))$
288	0,00347	0,00170	-6,438
293	0,00340	0,00156	-6,465
298	0,00336	0,00149	-6,506
303	0,00329	0,00140	-6,571
308	0,00324	0,00135	-6,611
313	0,00319	0,00129	-6,650

A 4.2 Viskositätsmessungen in Abhängigkeit von der Pektineinwaagekonzentration L_0 bei $\text{pH} = 4$

Tabelle A 4.3: Reduzierte η_{red} und spezifische η_{spez} Viskosität der in Kapitel 4.2 beschriebenen Viskositätsmessungen einer Pektin-Nickelnitrat-Lösung bei verschiedenen Pektineinwaagekonzentrationen; $Ni_0 = 0.4 \text{ mM}$, $\text{pH} = 4$.

c/(g/l)	η_{spez}	$\eta_{\text{spez}}/c \text{ /(l/g)}$
0,1	0,008	80
0,2	0,019	95
0,4	0,046	115
0,6	0,076	127
0,8	0,099	124
1,0	0,107	107
1,2	0,122	105
1,4	0,149	106

c/(g/l)	η_{spez}	$\eta_{\text{spez}}/c \text{ /(l/g)}$
1,6	0,168	105
1,8	0,191	106
2,0	0,214	107
2,2	0,229	104
2,4	0,260	108
2,6	0,275	106
2,8	0,305	109
3,0	0,321	107

A 4.3 Viskositätsmessungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

Tabelle A 4.4: Spezifische Viskosität η_{spez} der in Kapitel 4.3 beschriebenen Viskositätsmessungen einer Pektinlösung der Einwaagekonzentration $c = 2 \text{ g/l}$ ($L_0 = 4.1 \text{ mM}$) bei verschiedenen pH-Werten (i), einer Pektin-Nickelnitrat-Lösung bei verschiedenen pH-Werten; $c = 2 \text{ g/l}$ ($L_0 = 4.1 \text{ mM}$), $\text{Ni}_0 = 0.6 \text{ mM}$ (ii) und einer Pektin-Kaliumchlorid-Lösung bei verschiedenen pH-Werten; $c = 2 \text{ g/l}$ ($L_0 = 4.1 \text{ mM}$), $\text{KCl}_0 = 0.1 \text{ M}$ (iii).

i) Pektin	
pH	η_{spez}
1,99	0,159
2,52	0,168
3,22	0,181
3,74	0,191
4,10	0,221
4,72	0,282
5,04	0,305
6,06	0,331
6,92	0,341
7,62	0,348
8,30	0,348
9,15	0,348
9,49	0,346
10,26	0,346

ii) Pektin-Nickel	
pH	η_{spez}
2,04	0,160
2,58	0,168
3,16	0,176
3,61	0,191
4,02	0,221
4,54	0,237
5,32	0,260
6,02	0,290
6,82	0,290
7,50	0,298
7,90	0,290
8,80	0,290
9,61	0,298
10,39	0,298

iii) Pektin-Kaliumchlorid	
pH	η_{spez}
2,01	0,394
2,56	0,228
3,13	0,158
3,44	0,153
3,72	0,147
4,64	0,143
5,02	0,137
6,31	0,145
6,96	0,134
7,06	0,129
7,32	0,137
8,02	0,137
8,20	0,131

A 4.4 Viskositätsmessungen in Abhängigkeit von der Metallionenkonzentration

Tabelle A 4.5: Spezifische Viskosität η_{spez} der in Kapitel 4.4 beschriebenen Viskositätsmessungen einer Pektinlösung bei verschiedenen Nickeleinwaagekonzentrationen; $c = 2 \text{ g/l}$ ($L_0 = 4.1 \text{ mM}$), $\text{pH} = 4$ (i) und konstanter Ionenstärke $I = 0.01 \text{ M}$ (ii).

i) Nickel	
$[\text{Ni}]_0/\text{mM}$	η_{spez}
0,001	0,273
0,005	0,212
0,010	0,220
0,020	0,214
0,040	0,205
0,060	0,220
0,080	0,212
0,100	0,198
0,200	0,212
0,400	0,221
0,500	0,214
0,600	0,250
0,800	0,305
1,00	0,386
1,20	0,561
1,40	0,780
1,68	1,561

ii) Nickel, $I=0.01 \text{ M}$	
$[\text{Ni}]_0/\text{mM}$	η_{spez}
0,001	0,152
0,010	0,212
0,040	0,197
0,080	0,197
0,100	0,182
0,400	0,189
0,500	0,214
0,600	0,242
0,800	0,321
1,00	0,443
1,20	0,649
1,40	0,969
1,60	2,260
1,80	3,643

Tabelle A 4.6: Spezifische Viskosität η_{spez} der in Kapitel 4.4 beschriebenen Viskositätsmessungen einer Pektinlösung bei verschiedenen Magnesiumchlorideinwaagekonzentrationen; $c = 2 \text{ g/l}$ ($L_0 = 4.1 \text{ mM}$), $\text{pH} = 4$ und verschiedenen Kaliumchlorideinwaagekonzentrationen; $c = 2 \text{ g/l}$ ($L_0 = 4.1 \text{ mM}$), $\text{pH} = 4$.

MgCl	
$[\text{MgCl}_2]_0/\text{mM}$	η_{spez}
0	0,251
0,010	0,216
0,050	0,227
0,100	0,237
0,250	0,240
0,500	0,249
0,750	0,258
1,00	0,264
2,25	0,278
4,52	0,291
7,50	0,301
10,0	0,316
12,5	0,421

KCl	
KCl_0/mM	η_{spez}
0,0	0,251
10,0	0,224
20,0	0,212
30,0	0,192
40,0	0,234
50,0	0,216
60,0	0,189
70,0	0,214
80,0	0,229
90,0	0,263
100,0	0,220

A5 Kinetische Messungen

A 5.1 Kinetische Messungen in Abhängigkeit von der Nickeleinwaagekonzentration Ni_0 bei pH = 4

Tabelle A 5.1: Reziproke Relaxationszeiten τ^{-1} und Amplituden δA ($\lambda = 592$ nm) der in Kapitel 5.1.1 beschriebenen p-Sprung-Experimente von Pektin und Nickelnitrat mit variierender Nickeleinwaagekonzentration; $L_0 = 4.1$ mM, $BPB_0 = 0.02$ mM, pH = 4, I variabel bzw. I = 0.01 M.

Ni_0/mM	I variabel		I = 0.01 M	
	s/ τ	δA	s/ τ	δA
0,005	22	-0,00327	78	-0,00262
0,01	33	-0,00298	79	-0,00241
0,02	43	-0,00233	79	-0,00231
0,04	74	-0,00199	80	-0,00193
0,06	98	-0,00218	81	-0,00203
0,08	129	-0,00228	99	-0,00212
0,10	140	-0,00239	120	-0,00254
0,15	168	-0,00253	142	-0,00296
0,2	199	-0,00279	159	-0,00340
0,3	209	-0,00357	186	-0,00383
0,4	230	-0,00375	191	-0,00423
0,5	248	-0,00357	209	-0,00432
0,6	261	-0,00372	218	-0,00453
0,7	265	-0,00374	225	-0,00460
0,8	270	-0,00355	232	-0,00463
0,9	276	-0,00379	234	-0,00471
1,0	80	-0,00368	69	-0,00502
1,2	97	-0,00352	76	-0,00538
1,4	113	-0,00365	84	-0,00585
1,6	121	-0,00372	94	-0,00630
1,8	140	-0,00372	104	-0,00663
2,0	170	-0,00370	124	-0,00737
2,2	195	-0,00348	141	-0,00779
2,4	221	-0,0035	152	-0,00793
2,6	240	-0,00333	162	-0,00814
2,8	251	-0,00343	175	-0,00837
3,0	268	-0,00352	190	-0,00852

A 5.2 Kinetische Messungen in Abhängigkeit von Pektineinwaagekonzentration L_0 bei pH = 4

Tabelle A 5.2: Reziproke Relaxationszeiten τ^{-1} und Amplituden δA ($\lambda = 592$ nm) der in Kapitel 5.1.2 beschriebenen p-Sprung-Experimente von Pektin und Nickelnitrat mit variierender Pektineinwaagekonzentration; $Ni_0 = 0.5$ mM, $BPB_0 = 0.02$ mM, pH = 4, $I = 0.01$ M.

L_0/mM	s/τ	δA
0,10	27	-0,00345
0,15	43	-0,00247
0,21	61	-0,00208
0,31	75	-0,00275
0,41	84	-0,00252
0,51	101	-0,00145
0,62	120	-0,00173
0,82	134	-0,00226
1,03	142	-0,00374
1,23	152	-0,00136
1,44	157	-0,00377
1,64	165	-0,00304
1,85	173	-0,00241
2,05	176	-0,00459
2,26	186	-0,00491
2,46	189	-0,00310
2,67	190	-0,00253
2,87	199	-0,00508
3,09	204	-0,00382
3,28	211	-0,00447
3,47	209	-0,00347
3,69	209	-0,00281
3,90	213	-0,00301
4,11	209	-0,00140
4,31	214	-0,002370
4,51	218	-0,00501
4,72	220	-0,00297
4,92	222	-0,00381
5,13	224	-0,00454
5,31	223	-0,00376
5,54	223	-0,00369
5,75	219	-0,00229
5,95	218	-0,00392
6,18	219	-0,00268

A 5.3 Kinetische Messungen in Abhängigkeit vom pH-Wert

Tabelle A 5.3: Reziproke Relaxationszeiten τ^{-1} und Amplituden δA ($\lambda = 592$ nm) der in Kapitel 5.1.3 beschriebenen p-Sprung-Experimente von Pektin und Nickelnitrat mit variierendem pH-Wert; $L_0 = 4.1$ mM, $Ni_0 = 0.5$ mM, $BPB_0 = 0.02$ mM, I variabel.

pH	s/ τ	δA
2,8	7446	-0,04607
3,0	7837	-0,03731
3,2	7375	-0,02394
3,4	7937	-0,00356
3,6	433	-0,00361
3,8	347	-0,00358
4,0	252	-0,00351
4,2	208	-0,00343
4,4	164	-0,00333
4,6	129	-0,00322
4,8	103	-0,00308
5,0	85	-0,00286
5,2	71	-0,00275
5,4	64	-0,00256
5,6	59	-0,00250
5,8	56	-0,00251
6,0	49	-0,00253

A 5.4 Kinetische Messungen in Abhängigkeit von der Inertsalzkonzentration

Tabelle A 5.4: Reziproke Relaxationszeiten τ^{-1} und Amplituden δA ($\lambda = 592$ nm) der in Kapitel 5.1.4 beschriebenen p-Sprung-Experimente von Pektin und Nickelnitrat mit variierender Inertsalzkonzentration; $L_0 = 4.1$ mM, $Ni_0 = 0.5$ mM, $BPB_0 = 0.02$ mM, pH = 4.

(MgCl ₂) ₀ /mM	s/ τ	δA
-	236	-0,00359
0,01	219	-0,00295
0,05	162	-0,00294
0,10	131	-0,00294
0,25	105	-0,00296
0,50	86	-0,00307
0,75	77	-0,00328
1,00	74	-0,00352
2,50	71	-0,00391
5,00	77	-0,0043
7,50	88	-0,00473
10,0	88	-0,00512
13,0	87	-0,00535
15,0	87	-0,00562

KCl ₀ /M	s/ τ	δA
-	229	-0,00335
0,01	190	-0,00398
0,02	151	-0,00473
0,03	100	-0,00521
0,04	85	-0,00554
0,05	79	-0,00492
0,06	84	-0,00472
0,07	80	-0,00470
0,08	78	-0,00473
0,09	87	-0,00477
0,10	82	-0,00471

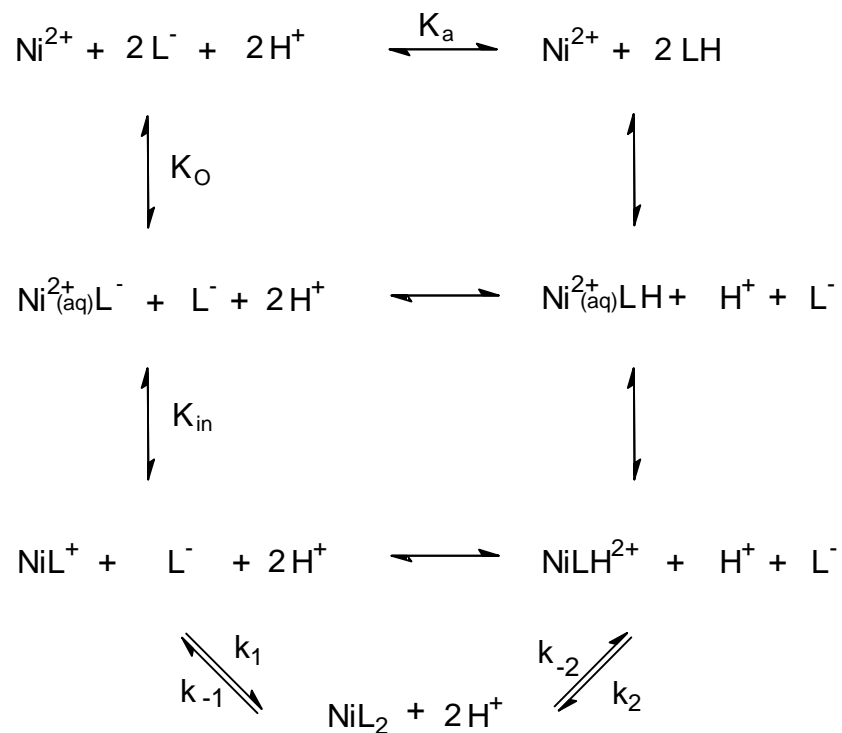
A 5.5 Kinetische Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Tabelle A 5.5: Reziproke Relaxationszeiten τ^{-1} der in Kapitel 5.2 beschriebenen p-Sprung-Experimente von Pektin und Nickelnitrat in Abhängigkeit von der Temperatur; $L_0 = 4.1 \text{ mM}$, $Ni_0 = 0.5 \text{ mM}$, $BPB_0 = 0.02 \text{ mM}$, $pH = 3$ und $pH = 5$.

T/K	K/T	s/ τ bei pH = 3	s/ τ bei pH = 5
288	0,00347	3226	35
292	0,00342	5263	39
298	0,00336	7692	49
303	0,00330	13699	58
309	0,00323	21739	65

A6 Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen und der reziproken Relaxationszeiten für die verschiedenen Modelle

Exemplarisch sei das zu lösende Gleichungssystem (System I) für Modell A aufgestellt. Die Größen Ni_0 , L_0 stellen die Einwaagekonzentrationen an Metall und Pektin dar. Sämtliche weiteren Angaben beruhen auf der Ladungsbilanz und auf den Gleichgewichtskonzentrationen des folgenden Reaktionsschemas.



Für das Gleichungssystem I ergibt sich:

$$\overline{M}_1 = Ni_0 = [Ni^{2+}] + [Ni^{2+}(aq)L^-] + [NiL^+] + [NiL_2] \quad (A1)$$

$$\overline{M}_2 = L_0 = [L^-] + [LH] + [Ni^{2+}(aq)L^-] + [NiL^+] + 2 \cdot [NiL_2] \quad (A2)$$

$$\overline{M}_3 = 0 = 2 \cdot [Ni^{2+}] + [Ni^{2+}(aq)L^-] + [NiL^+] + [H^+] - [L^-] \quad (A3)$$

$$\overline{M}_4 = K_a = [L^-] \cdot [H^+] / [LH] \quad (A4)$$

$$\overline{M}_5 = K_O = [Ni^{2+}(aq)L^-] / ([Ni^{2+}] \cdot [L^-]) \quad (A5)$$

$$\overline{M}_6 = K_{in} = [NiL^+] / [Ni^{2+}(aq)L^-] \quad (A6)$$

Die Gleichungen (A1) bis (A7) beschreiben ein inhomogenes und nicht lineares Gleichungssystem, für dessen Lösung das *Newton-Raphson'schen* Iterationsverfahren^[81] verwendet wird. Dazu wird der Vektor \vec{M} in einer *Taylor*-Reihe um die Nullstelle entwickelt:

$$\vec{M} = \vec{M}_0 + \vec{M}' + \frac{1}{2!}\vec{M}'' + \frac{1}{3!}\vec{M}''' + \dots \quad (\text{A7})$$

Für die Nullstelle des Gleichungssystems ist $\vec{M} - \vec{M}_0 = 0$. Somit erhält man für das aufgestellte Gleichungssystem I unter Verwendung der Einwaagekonzentrationen und Gleichgewichtskonstanten die folgende Nullstelle (Gleichungssystem II):

$$\vec{M}_1 - \vec{M}_{1,0} = 0 = \text{Ni}_0 - [\text{Ni}^{2+}] - [\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{L}^-] - [\text{NiL}^+] - [\text{NiL}_2] \quad (\text{A8})$$

$$\vec{M}_2 - \vec{M}_{2,0} = 0 = \text{L}_0 - [\text{L}^-] - [\text{LH}] - [\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{L}^-] - [\text{NiL}^+] - 2 \cdot [\text{NiL}_2] \quad (\text{A9})$$

$$\vec{M}_3 - \vec{M}_{3,0} = 0 = 2 \cdot [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{L}^-] + [\text{NiL}^+] + [\text{H}^+] - [\text{L}^-] - [\text{NO}_3^-] \quad (\text{A10})$$

$$\vec{M}_4 - \vec{M}_{4,0} = 0 = K_a \cdot [\text{LH}] - [\text{L}^-] \cdot [\text{H}^+] \quad (\text{A11})$$

$$\vec{M}_5 - \vec{M}_{5,0} = 0 = K_o \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{L}^-] - [\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{L}^-] \quad (\text{A12})$$

$$\vec{M}_6 - \vec{M}_{6,0} = 0 = K_{in} \cdot [\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{L}^-] - [\text{NiL}^+] \quad (\text{A13})$$

Sind die Schätzwerte für die Gleichgewichtskonzentrationen in der Nähe der mathematischen Lösung der Nullstelle, so kann die *Taylor*-Reihe nach dem zweiten Glied abgebrochen werden.

$$\vec{M} - \vec{M}_0 = \vec{M}' \quad \text{mit: } \vec{M}' = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \vec{M}}{\partial c_i} dc_i \quad (\text{A14})$$

Im Iterationsverfahren werden die infinitesimalen Änderungen dc_i durch endliche Differenzen δc_i angenähert. Somit ergibt sich für die gesuchte Nullstelle $c_{i,0}$:

$$c_{i,0} = c_{i,0} + \delta c_i \quad (\text{A15})$$

Die Iterationen werden so lange durchgeführt, bis der Differenzenvektor ein bestimmtes Abbruchkriterium erfüllt. Er lässt sich berechnen nach Gleichung (A16).

$$\delta \vec{c}_i = \vec{M} \cdot \mathbf{J}^{-1} \quad (\text{A16})$$

\mathbf{J} ist die Jakobi-Matrix und enthält die partiellen Ableitungen des Systems II nach den Konzentrationen c_i .

$$\mathbf{J} = \begin{vmatrix} \frac{\partial M_1(c)}{\partial c_1} & \frac{\partial M_1(c)}{\partial c_2} & \dots & \frac{\partial M_1(c)}{\partial c_6} \\ \frac{\partial M_2(c)}{\partial c_1} & \frac{\partial M_2(c)}{\partial c_2} & \dots & \frac{\partial M_2(c)}{\partial c_6} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial M_6(c)}{\partial c_1} & \frac{\partial M_6(c)}{\partial c_2} & \dots & \frac{\partial M_6(c)}{\partial c_6} \end{vmatrix} \quad (\text{A17})$$

Damit ergibt sich für das betrachtete System:

$$\mathbf{J} = \begin{vmatrix} -1 & -1 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & -2 & -1 & -1 \\ 2 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & K_a & -[H^+] \\ K_O \cdot [L^-] & -1 & 0 & 0 & K_O \cdot [Ni^{2+}] & 0 \\ 0 & K_{in} & -1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (\text{A18})$$

Mit Kenntnis dieser Matrix kann Gleichung (A16) gelöst werden und damit das Gleichungssystem um die Schätzwerte entwickelt werden. Nach jedem Iterationsschritt werden neue Gleichgewichtskonzentrationen erhalten, aus denen neue Differenzen gebildet werden können. Die Iterationen werden solange durchgeführt bis das Abbruchkriterium, Gleichung (A19), erfüllt ist. Das System besitzt nur eine Lösung im Bereich $0 \leq c_i \leq c_{i,0}$.

$$\sum_{i=1}^n \left| \frac{\delta c_i}{c_i} \right| \leq 10^{-4} \quad (\text{A19})$$

Somit lassen sich aus den Einwaagekonzentrationen, der Protonenkonzentration und vorgegebenen Gleichgewichtskonstanten die Gleichgewichtskonzentrationen berechnen.

Zur Berechnung der Relaxationszeit wird angenommen, daß die Bildung des bis-Komplexes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Modell A ist. Daraus folgt die Geschwindigkeitsgleichung (A20):

$$\frac{d[NiL_2]}{dt} = k_1 \cdot [NiL^+] \cdot [L^-] - k_{-1} \cdot [NiL_2] + k_2 \cdot [NiL^+] \cdot [LH] - k_{-2} \cdot [NiL_2] \cdot [H^+] \quad (\text{A20})$$

Alle übrigen Reaktionsschritte verlaufen vergleichsweise schnell, das heißt die Gleichgewichte sind während des Ablaufs der geschwindigkeitsbestimmenden Reak-

tion eingestellt. Die zeitlich veränderlichen Konzentrationen $[Y]_t$ sind klein gegenüber den Gleichgewichtskonzentrationen $[Y]$ und werden definiert als:

$$[Y]_t = [Y] + \delta[Y] \quad (\text{A21})$$

wobei $\delta(Y)$ die Abweichung aus dem Gleichgewicht darstellt.

Mit der allgemeinen Definition der reziproken Relaxationszeit gemäß Gleichung (A22), resultiert aus dem Geschwindigkeitsgesetz (Gleichung (A20)) folgender Ausdruck für die reziproke Relaxationszeit der bis-Komplexbildung:

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{1}{\delta[Y]} \cdot \frac{d\delta[Y]}{dt} \quad (\text{A22})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} = & k_{-1} \left(1 - K_{\text{bis}} \cdot [\text{NiL}^+] \cdot x(\text{L}^-) - K_{\text{bis}} \cdot [\text{L}^-] \cdot x(\text{NiL}^+) \right) \\ & + k_{-2} \left([\text{H}^+] + [\text{NiL}_2] \cdot x(\text{H}^+) - K_a \cdot K_{\text{bis}} \left([\text{NiL}^+] \cdot x(\text{LH}) + [\text{LH}] \cdot x(\text{NiL}^+) \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{A23})$$

mit:

$$x(Y) = \frac{\delta[Y]}{\delta[\text{NiL}_2]} \quad (\text{A24})$$

$$k_1 = k_{-1} \cdot K_{\text{bis}} \quad (\text{A25})$$

$$\text{und } k_2 = k_{-2} \cdot K_a \cdot K_{\text{bis}} \quad (\text{A26})$$

Für die Ladungsbilanz und die Stoffbilanzen über Metall- bzw. Ligandeneinwaage ergibt sich:

$$2 \cdot x(\text{Ni}^{2+}) + x(\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{L}^-) + x(\text{NiL}^+) + x(\text{H}^+) - x(\text{L}^-) = 0 \quad (\text{A27})$$

$$x(\text{Ni}^{2+}) + x(\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{L}^-) + x(\text{NiL}^+) + 1 = 0 \quad (\text{A28})$$

$$x(\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{L}^-) + x(\text{NiL}^+) + 2 + x(\text{LH}) + x(\text{L}^-) = 0 \quad (\text{A29})$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (A24) erhält man für die schnellen Vorgleichgewichte:

$$\frac{x(\text{LH})}{[\text{LH}]} - \frac{x(\text{L}^-)}{[\text{L}^-]} - \frac{x(\text{H}^+)}{[\text{H}^+]} = 0 \quad (\text{A30})$$

$$\frac{x(\text{Ni}^{2+})}{[\text{Ni}^{2+}]} + \frac{x(\text{L}^-)}{[\text{L}^-]} - \frac{x(\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{L}^-)}{[\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{L}^-]} = 0 \quad (\text{A31})$$

$$\frac{x(\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{L}^-)}{[\text{Ni}^{2+}(\text{aq})\text{L}^-]} - \frac{x(\text{NiL}^+)}{[\text{NiL}^+]} = 0 \quad (\text{A32})$$

Die Terme $x(Y)$ lassen sich durch Lösung des linearen Gleichungssystems (A27) bis A(32) erhalten, das heißt, durch Diagonalisierung der folgenden Matrix:

$$\begin{vmatrix} 2 & 1 & 1 & -1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1/[L^-] & 1/[LH] & -1/[H^+] \\ 1/[Ni^{2+}] & -1/[Ni^{2+}(aq)L^-] & 0 & 1/[L^-] & 0 & 0 \\ 0 & 1/[Ni^{2+}(aq)L^-] & -1/[NiL^+] & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x(Ni^{2+}) \\ x(Ni^{2+}(aq)L^-) \\ x(NiL^+) \\ x(L^-) \\ x(LH) \\ x(H^+) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ -1 \\ -2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} \quad (A33)$$

bestimmen.

Die Kurven für Modell A in Abbildung (5.13) bis (5.15) wurden mit folgendem Parametersatz berechnet:

$$\log(K_a/M) = -3,8$$

$$K_O = 500 \text{ M}^{-1}$$

$$K_{in} = 1$$

$$K_{bis} = 4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$$

$$k_{-1} = 30 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-2} = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}$$

Für die folgenden Modelle werden sowohl das Gleichungssystem zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen als auch das zur Berechnung der reziproken Relaxationszeit aufgestellt.

Modell B:

I) Gleichungssystem zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen:

$$Ni_0 = [Ni^{2+}(aq)L^-] + [NiL^+] + [NiL_2] + [Ni^{2+}] \quad (A34)$$

$$L_0 = [L^-] + [LH] + [Ni^{2+}(aq)L^-] + [NiL^+] + 2 \cdot [NiL_2] \quad (A35)$$

$$2 \cdot [Ni^{2+}] + [Ni^{2+}(aq)L^-] + [NiL^+] + [H^+] + [K^+] = [L^-] + [Cl^-] + [NO_3^-] \quad (A36)$$

$$K_a = \frac{[L^-] \cdot [H^+]}{[LH]} \quad (A37)$$

$$K_{in} = \frac{[NiL^+]}{[Ni^{2+}(aq)L^-]} \quad (A38)$$

$$K_{bis} = \frac{[NiL_2]}{[NiL^+] \cdot [L^-]} \quad (A39)$$

Für die reziproke Relaxationszeit ergibt sich bei Modell B:

$$\frac{1}{\tau} = k_{-1} \cdot (K_O \cdot [Ni^{2+}] \cdot x(L^-) + K_O \cdot [L^-] - x(Ni^{2+}(aq)L^-)) + k_{-2} \cdot (K_a \cdot K_O \cdot [LH] + K_a \cdot K_O \cdot [Ni^{2+}] \cdot x(LH) - [Ni^{2+}(aq)L^-] \cdot x(H^+) - [H^+] \cdot x(Ni^{2+}(aq)L^-)) \quad (A40)$$

$$\text{mit: } x(Y) = \frac{\delta[Y]}{\delta[Ni^{2+}]} \quad (A41)$$

$$k_1 = k_{-1} \cdot K_O \quad (A42)$$

$$\text{und } k_2 = k_{-2} \cdot K_a \cdot K_O \quad (A43)$$

II) Gleichungssystem zur Berechnung der reziproken Relaxationszeit:

$$2 + x(Ni^{2+}(aq)L^-) + x(NiL^+) + x(H^+) - x(L^-) = 0 \quad (A44)$$

$$1 + x(Ni^{2+}(aq)L^-) + x(NiL^+) + x(NiL_2) = 0 \quad (A45)$$

$$x(Ni^{2+}(aq)L^-) + x(NiL^+) + 2 \cdot x(NiL_2) + x(LH) + x(L^-) = 0 \quad (A46)$$

$$\frac{x(LH)}{[LH]} - \frac{x(L^-)}{[L^-]} - \frac{x(H^+)}{[H^+]} = 0 \quad (A47)$$

$$\frac{x(Ni^{2+}(aq)L^-)}{[Ni^{2+}(aq)L^-]} - \frac{x(NiL^+)}{[NiL^+]} = 0 \quad (A48)$$

$$\frac{x(NiL^+)}{[NiL^+]} + \frac{x(L^-)}{[L^-]} - \frac{x(NiL_2)}{[NiL_2]} = 0 \quad (A49)$$

Die Kurven für Modell B in Abbildung (5.13) bis (5.15) wurden mit folgendem Parametersatz berechnet:

$$K_a = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_O = 500 \text{ M}^{-1}$$

$$K_{in} = 1$$

$$K_{bis} = 4 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$$

$$k_{-1} = 30 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-2} = 1,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

Modell C:

I) Gleichungssystem zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen:

$$Ni_0 = [NiL^+] + [NiL_2] + 2 \cdot [Ni_2L_2^{2+}] + [Ni^{2+}] \quad (A50)$$

$$L_0 = [L^-] + [LH] + [NiL^+] + 2 \cdot [NiL_2] + 2 \cdot [Ni_2L_2^{2+}] \quad (A51)$$

$$2 \cdot [\text{Ni}^{2+}] + 2 \cdot [\text{Ni}_2\text{L}_2^{2+}] + [\text{NiL}^+] + [\text{H}^+] + [\text{K}^+] = [\text{L}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] \quad (\text{A52})$$

$$K_a = \frac{[\text{L}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{LH}]} \quad (\text{A53})$$

$$K_{\text{bis}} = \frac{[\text{NiL}_2]}{[\text{NiL}^+] \cdot [\text{L}^-]} \quad (\text{A54})$$

$$K_4 = \frac{[\text{NiL}_2]^2}{[\text{Ni}_2\text{L}_2^{2+}] \cdot [\text{L}^-]^2} \quad (\text{A55})$$

Für die reziproke Relaxationszeit ergibt sich bei Modell C:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} = & k_{-1} \cdot (K_{\text{in}} \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot x(\text{L}^-) + K_{\text{in}} \cdot [\text{L}^-] - x(\text{NiL}^+)) \\ & + k_{-2} \cdot (K_a \cdot K_{\text{in}} \cdot [\text{LH}] + K_a \cdot K_{\text{in}} \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot x(\text{LH}) - [\text{NiL}^+] \cdot x(\text{H}^+) - [\text{H}^+] \cdot x(\text{NiL}^+)) \\ & + k_{-3} \cdot (K_3 \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{L}^-]^2 + K_3 \cdot [\text{Ni}^{2+}]^2 \cdot [\text{L}^-] \cdot x(\text{L}^-) - x(\text{Ni}_2\text{L}_2^{2+})) \end{aligned} \quad (\text{A56})$$

$$\text{mit: } x(Y) = \frac{\delta[Y]}{\delta[\text{Ni}^{2+}]} \quad (\text{A57})$$

$$k_1 = k_{-1} \cdot K_{\text{in}} \quad (\text{A58})$$

$$k_2 = k_{-2} \cdot K_a \cdot K_{\text{in}} \quad (\text{A59})$$

$$\text{und } k_3 = k_{-3} \cdot K_3 \quad (\text{A60})$$

II) Gleichungssystem zur Berechnung der reziproken Relaxationszeit:

$$2 + x(\text{NiL}^+) + x(\text{H}^+) + 2 \cdot x(\text{Ni}_2\text{L}_2^{2+}) - x(\text{L}^-) = 0 \quad (\text{A61})$$

$$1 + x(\text{NiL}^+) + x(\text{NiL}_2) + 2 \cdot x(\text{Ni}_2\text{L}_2^{2+}) = 0 \quad (\text{A62})$$

$$x(\text{NiL}^+) + 2 \cdot x(\text{NiL}_2) + 2 \cdot x(\text{Ni}_2\text{L}_2^{2+}) + x(\text{LH}) + x(\text{L}^-) = 0 \quad (\text{A63})$$

$$\frac{x(\text{LH})}{[\text{LH}]} - \frac{x(\text{L}^-)}{[\text{L}^-]} - \frac{x(\text{H}^+)}{[\text{H}^+]} = 0 \quad (\text{A64})$$

$$\frac{x(\text{NiL}^+)}{[\text{NiL}^+]} + \frac{x(\text{L}^-)}{[\text{L}^-]} - \frac{x(\text{NiL}_2)}{[\text{NiL}_2]} = 0 \quad (\text{A65})$$

$$\frac{x(\text{Ni}_2\text{L}_2^{2+})}{[\text{Ni}_2\text{L}_2^{2+}]} + 2 \cdot \frac{x(\text{L}^-)}{[\text{L}^-]} - 2 \cdot \frac{x(\text{NiL}_2)}{[\text{NiL}_2]} = 0 \quad (\text{A66})$$

Die Kurven für Modell C in Abbildung (5.13) bis (5.15) wurden mit folgendem Parametersatz berechnet:

$$K_a = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_{\text{in1}} = 20 \text{ M}^{-1}$$

$$K_{\text{in2}} = 1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$$

$$K_3 = 1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-3}$$

$$k_{-1} = 7 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-2} = 5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-3} = 1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

Modell D:

l) Gleichungssystem zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen:

$$Ni_0 = [L_4H_3Ni^+] + [L_4H_2Ni] + [L_4HNI^-] + [L_4Ni^{2-}] + 2 \cdot [L_4HNI_2^+] + 2 \cdot [L_4Ni_2] + [Ni^{2+}] \quad (A67)$$

$$L_0 = [L_4H_3Ni^+] + [L_4H_2Ni] + [L_4HNI^-] + [L_4Ni^{2-}] + [L_4HNI_2^+] + [L_4Ni_2] \\ + [L_4H_4] + [L_4H_3^-] + [L_4H_2^{2-}] + [L_4H^{3-}] + [L_4^{4-}] \quad (A68)$$

$$0 = [L_4H_3Ni^+] - [L_4HNI^-] - 2 \cdot [L_4Ni^{2-}] + [L_4HNI_2^+] - [L_4H_3^-] - 2 \cdot [L_4H_2^{2-}] \\ - 3 \cdot [L_4H^{3-}] - 4 \cdot [L_4^{4-}] + 2 \cdot [Ni^{2+}] + [H^+] + [K^+] - [Cl^-] - [NO_3^-] \quad (A69)$$

$$K_{a1} = \frac{[L_4H_3^-] \cdot [H^+]}{[L_4H_4]} \quad (A70)$$

$$K_{a2} = \frac{[L_4H_2^{2-}] \cdot [H^+]}{[L_4H_3^-]} \quad (A71)$$

$$K_{a3} = \frac{[L_4H^-] \cdot [H^+]}{[L_4H_2^{2-}]} \quad (A72)$$

$$K_{a4} = \frac{[L_4^{4-}] \cdot [H^+]}{[L_4H^-]} \quad (A73)$$

$$K_{in5} = \frac{[L_4H_2Ni] \cdot [H^+]}{[L_4H_3Ni^+]} \quad (A74)$$

$$K_{in6} = \frac{[L_4HNI^-] \cdot [H^+]}{[L_4H_2Ni]} \quad (A75)$$

$$K_{in7} = \frac{[L_4Ni^{2-}] \cdot [H^+]}{[L_4HNI^-]} \quad (A76)$$

$$K_{bis8} = \frac{[L_4Ni_2] \cdot [H^+]}{[L_4HNI_2^+]} \quad (A77)$$

Für die reziproke Relaxationszeit ergibt sich bei Modell D:

$$\frac{1}{\tau} = k_{-1} \cdot (K_1 \cdot [Ni^{2+}] \cdot x(L_4H_3^-) + K_1 \cdot [L_4H_3^-] - x(L_4H_3Ni^+)) \\ + k_{-2} \cdot (K_2 \cdot [Ni^{2+}] \cdot x(L_4H_2^{2-}) + K_2 \cdot [L_4H_2^{2-}] - x(L_4H_2Ni)) \\ + k_{-3} \cdot (K_3 \cdot [Ni^{2+}] \cdot x(L_4H^{3-}) + K_3 \cdot [L_4H^{3-}] - x(L_4HNI^-))$$

$$\begin{aligned}
& +k_{-4} \cdot (K_4 \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot x(\text{L}_4^{4-}) + K_4 \cdot [\text{L}_4^{4-}] - x(\text{L}_4\text{Ni}^{2-})) \\
& +k_{-5} \cdot (K_5 \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot x(\text{L}_4\text{H}\text{Ni}^-) + K_5 \cdot [\text{L}_4\text{H}\text{Ni}^-] - x(\text{L}_4\text{H}\text{Ni}_2^+)) \\
& +k_{-6} \cdot (K_6 \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot x(\text{L}_4\text{Ni}^{2-}) + K_6 \cdot [\text{L}_4\text{Ni}^{2-}] - x(\text{L}_4\text{Ni}_2))
\end{aligned} \tag{A78}$$

$$\text{mit: } x(Y) = \frac{\delta[Y]}{\delta[\text{Ni}^{2+}]} \tag{A79}$$

$$k_1 = k_{-1} \cdot K_1 \tag{A80}$$

$$k_2 = k_{-2} \cdot K_2 \tag{A81}$$

$$k_3 = k_{-3} \cdot K_3 \tag{A82}$$

$$k_4 = k_{-4} \cdot K_4 \tag{A83}$$

$$k_5 = k_{-5} \cdot K_5 \tag{A84}$$

$$\text{und } k_6 = k_{-6} \cdot K_6 \tag{A85}$$

II) Gleichungssystem zur Berechnung der reziproken Relaxationszeit:

$$0 = x(\text{L}_4\text{H}_3\text{Ni}^+) + x(\text{L}_4\text{H}_2\text{Ni}) + x(\text{L}_4\text{H}\text{Ni}^-) + x(\text{L}_4\text{Ni}^{2-}) + 2 \cdot x(\text{L}_4\text{H}\text{Ni}_2^+) + 2 \cdot x(\text{L}_4\text{Ni}_2) + 1 \tag{A86}$$

$$\begin{aligned}
0 = & x(\text{L}_4\text{H}_3\text{Ni}^+) + x(\text{L}_4\text{H}_2\text{Ni}) + x(\text{L}_4\text{H}\text{Ni}^-) + x(\text{L}_4\text{Ni}^{2-}) + x(\text{L}_4\text{H}\text{Ni}_2^+) + x(\text{L}_4\text{Ni}_2) \\
& + x(\text{L}_4\text{H}_4) + x(\text{L}_4\text{H}_3^-) + x(\text{L}_4\text{H}_2^{2-}) + x(\text{L}_4\text{H}^{3-}) + x(\text{L}_4^{4-})
\end{aligned} \tag{A87}$$

$$\begin{aligned}
0 = & x(\text{L}_4\text{H}_3\text{Ni}^+) - x(\text{L}_4\text{H}\text{Ni}^-) - 2 \cdot x(\text{L}_4\text{Ni}^{2-}) + x(\text{L}_4\text{H}\text{Ni}_2^+) - x(\text{L}_4\text{H}_3^-) - 2 \cdot x(\text{L}_4\text{H}_2^{2-}) \\
& - 3 \cdot x(\text{L}_4\text{H}^{3-}) - 4 \cdot x(\text{L}_4^{4-}) + 2 + x(\text{H}^+)
\end{aligned} \tag{A88}$$

$$\frac{x(\text{L}_4\text{H}_4)}{[\text{L}_4\text{H}_4]} - \frac{x(\text{L}_4\text{H}_3^-)}{[\text{L}_4\text{H}_3^-]} - \frac{x(\text{H}^+)}{[\text{H}^+]} \tag{A89}$$

$$\frac{x(\text{L}_4\text{H}_3^-)}{[\text{L}_4\text{H}_3^-]} - \frac{x(\text{L}_4\text{H}_2^{2-})}{[\text{L}_4\text{H}_2^{2-}]} - \frac{x(\text{H}^+)}{[\text{H}^+]} \tag{A90}$$

$$\frac{x(\text{L}_4\text{H}_2^{2-})}{[\text{L}_4\text{H}_2^{2-}]} - \frac{x(\text{L}_4\text{H}^-)}{[\text{L}_4\text{H}^-]} - \frac{x(\text{H}^+)}{[\text{H}^+]} \tag{A91}$$

$$\frac{x(\text{L}_4\text{H}^-)}{[\text{L}_4\text{H}^-]} - \frac{x(\text{L}_4^{4-})}{[\text{L}_4^{4-}]} - \frac{x(\text{H}^+)}{[\text{H}^+]} \tag{A92}$$

$$\frac{x(\text{L}_4\text{H}_3\text{Ni}^+)}{[\text{L}_4\text{H}_3\text{Ni}^+]} - \frac{x(\text{L}_4\text{H}_2\text{Ni}_2^{2+})}{[\text{L}_4\text{H}_2\text{Ni}_2^{2+}]} - \frac{x(\text{H}^+)}{[\text{H}^+]} \tag{A93}$$

$$\frac{x(\text{L}_4\text{H}_2\text{Ni}_2^{2+})}{[\text{L}_4\text{H}_2\text{Ni}_2^{2+}]} - \frac{x(\text{L}_4\text{H}\text{Ni}_2^+)}{[\text{L}_4\text{H}\text{Ni}_2^+]} - \frac{x(\text{H}^+)}{[\text{H}^+]} \tag{A94}$$

$$\frac{x(\text{L}_4\text{H}\text{Ni}_2^+)}{[\text{L}_4\text{H}\text{Ni}_2^+]} - \frac{x(\text{L}_4\text{Ni}_2)}{[\text{L}_4\text{Ni}_2]} - \frac{x(\text{H}^+)}{[\text{H}^+]} \quad (\text{A95})$$

$$\frac{x(\text{L}_4\text{H}\text{Ni}_2^+)}{[\text{L}_4\text{H}\text{Ni}_2^+]} - \frac{x(\text{L}_4\text{Ni}_2)}{[\text{L}_4\text{Ni}_2]} - \frac{x(\text{H}^+)}{[\text{H}^+]} \quad (\text{A96})$$

Die Kurven für Modell D in Abbildung (5.13) bis (5.15) wurden mit folgendem Parametersatz berechnet:

$$K_{a1} = 10^{-2,8} \text{ M}$$

$$K_{a2} = 10^{-3,5} \text{ M}$$

$$K_{a3} = 10^{-4,1} \text{ M}$$

$$K_{a4} = 10^{-4,8} \text{ M}$$

Die Gleichgewichtskonstanten K_1 bis K_6 der innersphere Komplexbildung wurden alle mit $K_i = 10^{4,2} \text{ M}^{-1}$ angenommen und die Geschwindigkeitskonstanten $k_i = 10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ gesetzt.

Modell E:

Die Kurven für Modell E in Abbildung (5.13) bis (5.15) wurden mit folgendem optimierten Parametersatz berechnet:

$$K_a = 10^{-1,2} \text{ M}$$

$$K_{in} = 10^{5,0} \text{ M}^{-1}$$

$$K_{bis} = 10^{3,1} \text{ M}^{-1}$$

$$k_{-1} = 2,5 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{const} = 43,3$$